Heterogene Katalyse an organischen Farbstoffkristallen
Der Zerfall des Propanol(2)dampfes an Phenolrot und Cyanosin B

Rudolf Barth

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0095

Heterogene Katalyse an organischen Farbstoffkristallen

Der Zerfall des Propanol(2)dampfes an Phenolrot und Cyanosin B

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt
von
Rudolf Barth

München 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. F. Steinbach

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 19.4.1972

DISSERTATIONS – und FOTODRUCK FRANK oHG
8000 München 2 · Gabelsbergerstr. 15 · Tel.: 2 80 90 90

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1969 bis August 1971 im Physikalisch - Chemischen Institut der Universität München ausgeführt.

Herrn Priv. Doz. Dr. F. Steinbach danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, für wertvolle Hinweise und viele Anregungen und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sowie für nützliche Ratschläge herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei gedankt für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Inhalt.

1.	Vorbemerkung	1
2.	Apparatur	4
	2.1. Allgemeine Apparaturbeschreibung	4
	2.2. Gaschromatograph und Trennsäulen	5
	2.3. Reaktionsgefäß und Ofen	6
3.	Substanzen	9
4.	Methodik	10
	4.1. Bestimmung der Reaktionsordnung	10
	4.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie	10
	4.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k	10
	4.3.1. Bestimmung von k bei Dehydratisierung	15
	4.3.2. Bestimmung von k bei gleichzeitiger Dehydratisierung und Dehydrierung	16
5.	Eichung der Apparatur	18
	5.1. Aceton	18
	5.2. Wasser	18
	5.3. Propen	21
6.	Ergebnisse	23
	6.1. Zusammenstellung aller untersuchten Farbstoffe	23
	6.2. Reproduzierbarkeit	30
	6.3. Reaktionsbeginn und Wandreaktion	30
	6.4. Reaktionsprodukte	31
	6.5. Reaktionsordnung	36
	6.6. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor in Abhängigkeit von der Vorbehandlung	41
	6.7. ESR- und Oberflächenuntersuchungen	54
	6.7.1. ESR	54
	6.7.2. Oberfläche	56

7. Diskussion 58

7.1. Aktivität und Oberfläche 59

7.2. Aktivität und Spinkonzentration 60

7.3. Aktivität und Leitfähigkeit 63

7.4. Aktivität und chemische Konstitution 65

7.5. Zusammenhang mit homogener Katalyse 66

7.6. Schlußfolgerung 67

8. Zusammenfassung 68

9. Literaturverzeichnis 70

1. Vorbemerkung.

Untersuchungen über katalytische Eigenschaften organischer Halbleiter beginnen erst in neuerer Zeit. Die ersten Veröffentlichungen über katalytische Reaktionen an polymeren organischen Halbleitern erscheinen 1959[1)2)]. Es handelt sich um die Zersetzung von H_2O_2. Seither sind zahlreiche Veröffentlichungen auf diesem Gebiet erschienen, über die Roginskii in einer Zusammenfassung ausführlich berichtet[3)]. Hanke[4)] gibt eine Übersicht über katalytisch wirksame metallfreie und metallhaltige Polymere sowie über monomere und polymere Chelate. Manassen und Mitarbeiter berichten über Dehydrierungen cyklischer Olefine an pyrolysiertem Polyacrylnitril[5)], Dehydratisierungen an sulfonierten und phosphorierten Polyphenylen[6)] und oxydative Dehydrierungen an organischen Verbindungen, die Benzochinongruppen enthalten, und vergleichen diese Reaktionen mit denen an anorganischen Katalysatoren (verschiedene Molybdate)[7)]. Tsuda und Mitarbeiter[8)] untersuchen die 1,2-Butenisomerisierung an Violanthren A mit Jodsubstituenten. o-p-H_2-Umwandlung und Wasserstoff-Deuterium-Austausch beobachten Kondow und Mitarbeiter[9)] am Tetracyanopyren-Cäsium-Komplex. Wasserstoff- Deuterium-Austausch an Anthracendampf und an Anthracen-Trinitrobenzol-Komplexen in der Gasphase untersuchen ebenfalls Kondow und Mitarbeiter[10)]. An Komplexen aus CN - oder NO_2 - substituierten aromatischen Verbindungen und Alkalimetallen beobachten Wakayama und Inokuchi[11)] ebenfalls Wasserstoff-Deuterium-Austausch.

Organische Katalysatoren haben gegenüber anorganischen gewisse Vorteile. Durch die organische Präparationstechnik sind der Herstellung verschiedenster Arten von Katalysatoren fast keine Grenzen gesetzt. Die gezielte Synthese von organischen Katalysatoren im Hinblick auf eine hohe Selektivität gewinnt dadurch an Bedeutung. Zum Beispiel eignen sich organische Ladungsübertragungskomplexe wie Phthalocyanin - Alkalimetall -, Aromaten - Alkalimetall - und Aromaten - Halogen - Komplexe besonders gut als Katalysatoren für die o-p-H_2-Umwandlung. Für Brennstoffzellen wiederum sind Phthalocyanine geeignet[12)13)].

Außer diesen für eine mögliche Anwendung in der Technik wichtigen Gesichtspunkten ist die Verwendung organischer Verbindungen als Katalysatoren aus einem anderen Grund günstig. Organische Halbleiter als Katalysatoren sind wegen ihres Molekülgitters interessant. Anstatt Fremdatome in das Wirtsgitter einbauen zu müssen, wie es beim Dotieren oder Legieren anorganischer Katalysatoren erfolgt, lassen sich durch Substituentenaustausch die Parameter des organischen Katalysators verändern.

In der vorliegenden Arbeit werden Stoffe mit Molekülgitter aus relativ kleinen Molekülen untersucht, also keine Polymere. Da die katalytischen Eigenschaften auf das Molekül und die Wechselwirkung des Moleküls mit seinesgleichen im Gitter zurückgeführt werden sollen, werden Molekülgitter aus identischen Molekülen, also keine Ladungsübertragungskomplexe, untersucht. Ein Literaturüberblick zeigt, daß fast nur Katalyse an Polymeren oder Radikalbildnern

untersucht worden, also wenig über Katalyse am Molekülgitter selbst bekannt ist.

An die organischen Festkörper mit Molekülgitter müssen verschiedene Anforderungen gestellt werden. Es soll sich um eine große Stoffklasse handeln, die durch Substituentenaustausch noch erweitert werden kann. Die Substanzen sollen gut präparierbar und vor allem auch gut zu reinigen sein. Diese Anforderungen erfüllen die Triphenylmethanfarbstoffe. Da diese außerdem Halbleiter sind, wobei der Einfluß zum Beispiel der O_2 - Sorption auf die Leitfähigkeit bekannt ist[14], also ein erster Anhalt für einen Zusammenhang zwischen Oberflächenvorgang und Ladungsträgerbeweglichkeit im Innern gegeben ist, sollten sich diese Farbstoffe besonders gut für katalytische Untersuchungen eignen.

In der vorliegenden Arbeit werden Kristallpulver halbleitender Tri - und Diphenylmethanfarbstoffe auf ihre katalytische Wirkung bezüglich des Zerfalls von Propanol(2)-dampf untersucht. Das katalytische Verhalten wird in Zusammenhang gebracht mit dem chemischen Aufbau, dem elektrischen Leitungstyp (p- oder n-Leitung) und der Spinbildung.

2. Apparatur.

2.1. Allgemeine Apparaturbeschreibung.

Die qualitative und quantitative Identifizierung aller auftretenden Produkte geschieht mit Hilfe der Gaschromatographie. Dazu wird eine Strömungsapparatur im Pulsbetrieb benutzt. Als Trägergas dient Helium der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99.999%. Der Pulsbetrieb gewährleistet im Gegensatz zur kontinuierlichen Strömungsapparatur eine schonende Behandlung des Katalysators durch das Substrat und die Reaktionsprodukte, da nach jedem Puls alle Produkte durch das als Trägergas verwendete Helium vom Katalysator weggespült werden. Im wesentlichen besteht die Apparatur aus dem Einspritzblock, dem Chromatographen, bestehend aus Trennsäulen, Hitzdrahtdetektor und Kompensograph, sowie dem Reaktionsgefäß mit Ofen (Abb. 1).

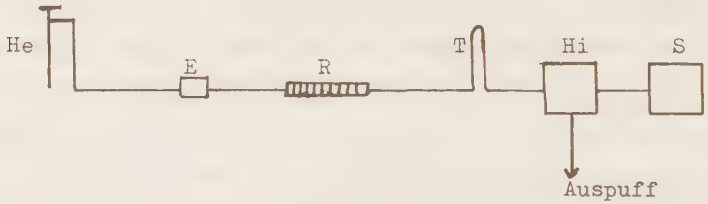


Abb.1 Schema der Apparatur

He Heliumbombe

E Einspritzblock

R Reaktionsgefäß mit Ofen

T Trennsäule

Hi Hitzdrahtdetektor

S Schreiber

2.2. Gaschromatograph und Trennsäulen.

Es wird ein Gaschromatograph F6/4H der Firma Perkin Elmer mit Hitzdrahtdetektor und Einspritzblock verwendet. Zur Trennung der Reaktanden werden anfangs die Säulen Marlophen (OS 3575), Molekularsieb (OS 91) und Kieselgel (OS 93) (alle Perkin-Elmer) verwendet, die mit einem Dreisäulenventil nach Bedarf in den Trägergasstrom eingeschaltet werden können. Auf die beiden letzteren Säulen wird dann verzichtet, da die Reaktionsprodukte und das Rest - Propanol(2) in der Marlophensäule bereits genügend gut getrennt werden. Eine weitere Säule, Diäthylenglykol + Silbernitrat (OS 2301), wird nur einmal benutzt zur Unterscheidung von Propen und Propan. Da sie nur bis maximal 50°C betrieben werden kann, ist sie für die ständige Analyse der Produkte ungeeignet (Kondensation der flüssigen Bestandteile). Die Säulenlänge beträgt jeweils 2m, ihr Durchmesser 6mm.
Die Bedingungen im Chromatographen sind so gewählt, daß eine optimale Trennung der Reaktanden bei möglichst schmalem Zacken auftritt. Es genügt dann die Höhe als Maß für das auftretende Produkt zu nehmen. Diese kann dann der Höhe der Zacken aus der entsprechenden Eichmessung zugeordnet werden. Die Temperatur sämtlicher Zuleitungen und die des Einspritzblocks beträgt 120°C, um die Auskondensation von flüssigen Phasen zu verhindern. Eine Aufstellung der Chromatographendaten ist in Tab.1 gegeben, die Retentionszeiten der auftretenden Produkte enthält Tab.2.

Strömungsgeschwindigkeit	45ml/min
Säulentyp	Marlophen OS 3575 l=2m d=6mm
Säulentemperatur	90°C
Detektortemperatur	100°C
Detektoreinstellung Stufe	5 6.2Volt 152mA am Hitzdraht

Tab.1 Chromatographendaten

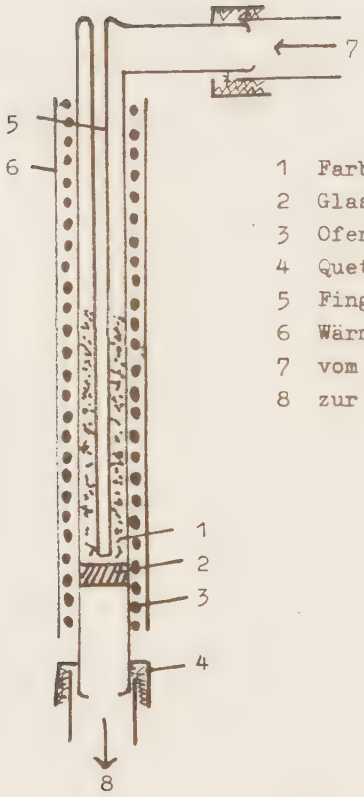
Produkt	Retentionszeit (min)
Propanol(2)	5.0
Propen	1.3
Aceton	3.7
Wasser	12.1

Tab.2 Retentionszeiten bei den in Tab.1 genannten Bedingungen

2.3. Reaktionsgefäß und Ofen.

Als Reaktionsgefäß dient ein etwa 10cm langes Glasröhrchen von 8mm Außendurchmesser mit eingeschmolzener engporiger Glasfritte, die ein Mitnehmen des Katalysators durch den Heliumstrom verhindert (Abb.2). Die Katalysatoreinwaage beträgt 0.6g. Das Reaktionsgefäß ist dann halb voll, die Länge der Schüttung beträgt 5cm. Über das Reaktionsgefäß ist eine Heizspirale aus isoliertem Draht (Philips) geschoben. Über diese ein Glasrohr zur besseren Wärmeisolierung.

Die Temperatureinstellung geschieht mit einem Trafo. Die Temperaturbestimmung erfolgt mit einem Ni-CrNi-Thermoelement, das in einen zu diesem Zweck in das Reaktionsgefäß eingeschmolzenen Finger eingeschoben werden kann. Die Ablesung der Temperatur erfolgt an einem Knick Mikrovoltmeter. Die Temperatur kann auf $\pm$ 0.5°C genau eingestellt und konstant gehalten werden.



1 Farbstoff
2 Glasfritte G2
3 Ofen
4 Quetschverschraubung
5 Finger für Thermoelement
6 Wärmeisolationsrohr
7 vom Einspritzblock
8 zur Trennsäule

Abb.2 Reaktionsgefäß im Maßstab 1:1.5

3. Substanzen.

Eine Zusammenstellung aller verwendeten Farbstoffe mit Hersteller - Firma, Schultznummer und Eigenschaften wird in Abschnitt 6.1. gebracht. Die katalytisch aktiven Farbstoffe werden vor weiteren Untersuchungen umkristallisiert. Es handelt sich um die Substanzen Eosin, Eosin S, Phloxin, Cyanosin B und Phenolrot[x].

Zur Umkristallisation wird der Farbstoff in kochendem Methanol gelöst, anschließend mit Äther wieder ausgefällt und auf 10°C langsam abgekühlt. Die eventuellen Verunreinigungen bleiben im Filtrat. Der Vorgang wird mehrmals wiederholt. Der mit Äther ausgefällte Farbstoff wird anschließend im Vakuum bei etwa 10^{-3} Torr getrocknet.

[x]Für die Umkristallisation danke ich meinen Laborkollegen, Herrn Dipl. Chem. P. De Mello (Phenolrot) u. Herrn Dipl. Chem. G. Papakostidis (übrige Farbstoffe).

4. Methodik.

4.1. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Helium, das ist die Geschwindigkeit, bei der sämtliche Messungen durchgeführt werden, werden mit einer kalibrierten Flüssigkeitsspritze, Hamilton 701NCH, verschiedene Mengen Propanol(2) eingespritzt. Aus der Abhängigkeit des umgesetzten Propanols(2) von der Ausgangsmenge kann auf die Reaktionsordnung geschlossen werden. In allen Fällen bis auf eine Ausnahme (vgl. 6.5.) ist die umgesetzte Menge proportional der Ausgangsmenge. Das bedeutet, daß in all diesen Fällen 1. Ordnung vorliegt. In dem oben erwähnten Ausnahmefall ist die umgesetzte Menge konstant, also unabhängig von der Ausgangsmenge. In diesem Fall liegt also nullte Ordnung vor.

4.2. Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die Aktivierungsenergie ist durch die Arrheniusgleichung definiert:

$$k = k_o e^{-\frac{q}{R T}} \qquad (1)$$

daraus folgt:

$$\log k = \log k_o - \frac{1}{2.3} \frac{q}{R T} \qquad (2)$$

Die Neigung der Geraden, die man beim Auftragen von logk gegen $\frac{1}{T}$ erhält, ist ein Maß für die Aktivierungsenergie. Um diese berechnen zu können, muß erst die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt werden.

4.3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ohne Vorliegen einer Reaktionsisothermen ist an zwei Voraussetzungen geknüpft:

1.) Die Reaktionsordnung muß bekannt sein. Sie ist experimentell ermittelt worden (vgl. 4.1. u. 6.5.).

2.) Es ist notwendig, daß man sich am Anfang einer angenommenen Reaktionsisothermen, also im nahezu linearen Teil befindet. Aber auch dann handelt es sich nur um relative Geschwindigkeitskonstanten, was aber zur Bestimmung der Aktivierungsenergie ausreicht. Die apparativen und experimentellen Voraussetzungen für die zweite Bedingung sind durch die Anwendung der Pulsmethode gegeben: Der Puls des eingespritzten Propanols(2) kann vereinfacht als Rechteckpuls aufgefaßt werden (Abb.3).

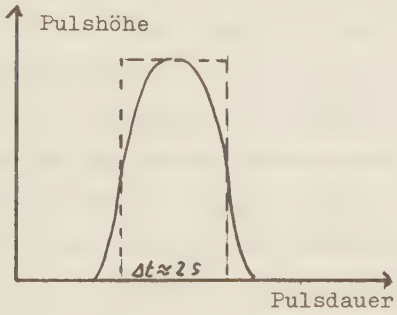


Abb.3 Darstellung des Pulses

Die Dauer des Vorbeiströmens des Propanol(2)dampfes am Katalysator beträgt 1 bis 2 s. Dies errechnet sich aus den Abmessungen des Reaktorröhrchens, dem Pulvervolumen V_1, der Volumengeschwindigkeit c und dem Propanol(2)dampfvolumen V_2.

Für das Pulvervolumen V_1 gilt: $V_1 = l\pi(R^2 - r^2)$ (3)

l = 50mm Länge der Pulverschüttung

R = 3mm Innenradius des Reaktionsgefäßes

r = 1.5mm Außenradius des Fingers für das Thermoelement

Daraus folgt V_1 = 1.06ml

Mit der Volumengeschwindigkeit c = 45ml/min ist $t_1 = \frac{V}{c} = 1.4$ s die Verweilzeit einer Gasfront in der Schüttung, entsprechend der Geschwindigkeit der Gasfront von 3.5 cm/s. Da die Volumengeschwindigkeit im gesamten Strömungssystem konstant ist, kann für das Pulvervolumen V_1 der geometrische Ansatz (3) gemacht werden, ohne die Zwischenräume der Körner abzuschätzen. Die dadurch erzeugte Querschnittverengung bedingt zwar eine Erhöhung der Geschwindigkeit einer Gasfront, die aber durch die entsprechende Verlängerung eines Gaspfropfens ausgeglichen wird. Die Länge des Propanol(2)dampfpfropfens vor der Pulverschüttung errechnet sich aus dessen Volumen V_2 und dem Querschnitt des Röhrchens. Das Volumen V_2 ist in erster Näherung gleich dem im Einspritzblock zur Verfügung stehenden. Dieses beträgt etwa 1ml. Unter Vernachlässigung der Diffusion schiebt sich der Propanol(2)dampf als Pfropfen durch die Zuleitung zum Reaktionsgefäß. In diesem nimmt er eine Länge von 4.7cm ein, wie sich aus der der Gl.(3) analogen Gleichung $l = \frac{V_2}{\pi(R^2-r^2)}$ errechnet. Diese Länge bezieht sich auf die während des gesamten Versuchsablaufs im Einspritzblock und in den Zuleitungen herrschende Temperatur von 120°C. Die im Reaktionsgefäß maximal auftretende Temperatur von 260°C vergrößert das Propanoldampfvolumen und damit die Länge des Pfropfens um das 140/273 - fache der Länge bei 120°C auf maximal 7cm. Die gesamte Kontaktzeit setzt sich aus drei Teilen zusammen, wie in Abb.4.(1,2,3,4) dargestellt ist. Der Pfropfen schiebt sich durch die Pulverschüttung. Nach $t_1 = 1.4$ s hat er die Katalysatorober-

fläche vollständig bedeckt (Abb.4.2). Während dieser Zeit ist die Katalysatoroberfläche aber nur teilweise bedeckt. Trägt man diesen Vorgang graphisch auf, wie in Abb.5 so errechnet sich die Kontaktzeit nach folgender Überlegung: Nach t_i s ist der Teil f überdeckt. Nach t_1 = 1.4 s ist die gesamte Oberfläche überdeckt. Die Fläche des Dreiecks OB'C' ist also ein Maß für die Bedeckung, die Fläche OBC entspricht dann dem Bedeckungsgrad 1. Des weiteren gilt die Flächengleichheit: ODEF = OBC. Das heißt, daß man während des Einwanderns der Vorderfront des Propanol(2)-dampfes in die Pulverschüttung als effektive Kontaktzeit, in der die Fläche dauernd bedeckt ist, die Zeit $t = \frac{t_1}{2} s = 0.7$ s ansehen kann.

Die Zeit vom Zustand der Abb.4.2 bis zur Stellung, dargestellt in Abb.4.3, errechnet sich aus der Geschwindigkeit der Gasfront und ergibt eine weitere Kontaktzeit von 0.6 s. Der Vorgang bis zur Stellung der Abb.4.4 entspricht dem der Abb.4.1 bis 4.2. Die benötigte Zeit ist also ebenfalls 0.7 s. Als gesamte effektive Kontaktzeit ergibt sich somit ein Wert von 2s.

Es wird also nur ein vergleichsweise kleines Stück auf der Reaktionsisothermen durchlaufen. Das äußert sich auch darin, daß der maximale Umsatz in dieser Untersuchung nur 12% beträgt (Tab.5,Nr.40). Ein weiterer Beweis, daß man sich noch im nahezu linearen Anfangsteil der Reaktionsisothermen befindet, ergibt sich aus der Aktivierungsenergie, also aus der Temperaturabhängigkeit von k. Es zeigt sich nämlich, daß es gleichgültig für den Wert der Aktivierungs-

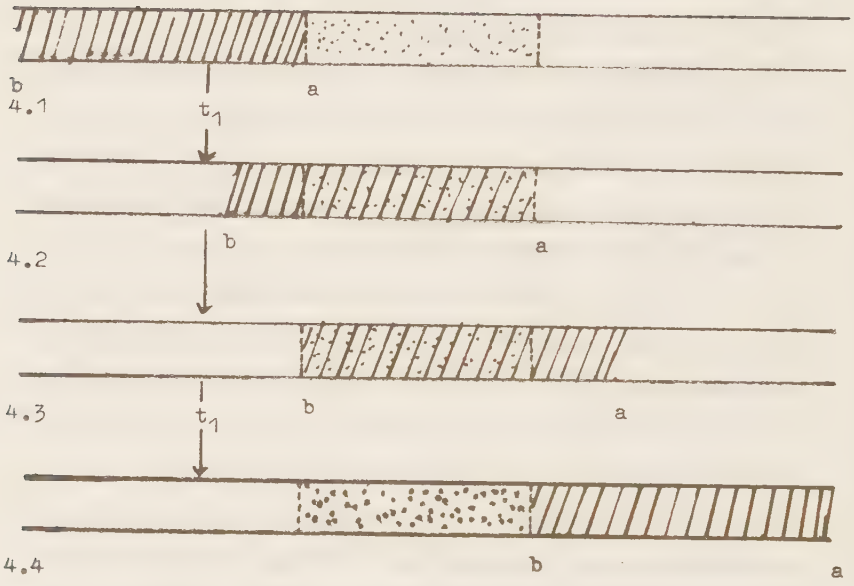


Abb.4. (1,2,3,4) Wanderung des Gaspfropfens im Reaktionsgefäß

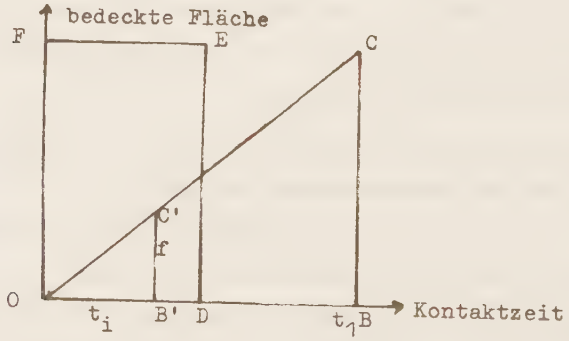


Abb.5 zur Berechnung der Kontaktzeit

energie ist, nach welcher Ordnung man auswertet, wenn obige Bedingung, dargestellt in Abb.6, erfüllt ist.

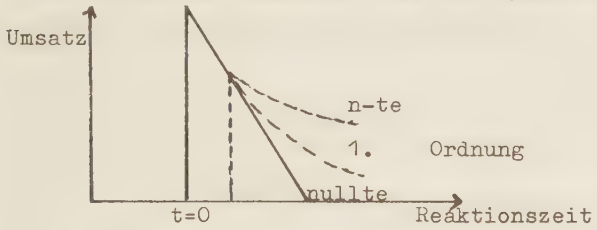


Abb.6 angenommene Reaktionsisothermen

Die Auswertung ergibt für die nullte und 1. Ordnung jeweils definierte Arrheniusgeraden und annähernd die gleichen Werte der Aktivierungsenergien (Tab.3). Um die Häufigkeitsfaktoren miteinander vergleichen zu können, wird einheitlich nach 1. Ordnung ausgewertet, auch für den Ausnahmefall Cyanosin B, an dem einmal nullte Ordnung festgestellt wird.

4.3.1. Bestimmung von k bei Dehydratisierung.

Es werden folgende Symbole benutzt:

I = die jeweils vorhandene Propanol(2)menge in µl

I_o = die Ausgangsmenge Propanol(2) in µl

P = Propen in µl

H_2O= Wasser in µl

A = Aceton in µl

Da sämtliche Einspritzungen bei den Messungen und Eichungen mit µl-Spritzen bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck durchgeführt werden, werden bei der Auswertung in den Endformeln die jeweiligen Mengen statt in Mol in µl angegeben. Dabei wird mit der bei 20°C und 760 Torr Luftdruck gültigen Beziehung 1 Mol = 22,4 10^6 µl einheitlich

auf dampfförmigen Zustand umgerechnet.

Im Folgenden werden µl Flüssigkeit (μl_f) und µl Gas (μl_g) unterschieden. In beiden Fällen bezieht sich die Menge auf 20°C und 760° Torr.

$$I \longrightarrow P + H_2O \qquad (4)$$

$$-\frac{dI}{dt} = k\,I \qquad (5)$$

$$I = I_o - P \text{ ebenso gilt } I = I_o - H_2O \qquad (6)$$

Es wird nur mit Propen gerechnet, da Wasser in stöchiometrischer Menge ensteht (Abb.11, Tab.5).

Gleichung (5) ist gleichbedeutend mit:

$$\frac{dP}{dt} = k\,(I_o - P) \qquad (7)$$

Der Integrand von Gl.(7) nach Trennung der Variablen lautet:

$$\frac{dP}{I_o - P} = k\,t \qquad (8)$$

Integration und Auflösung nach k ergibt:

$$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{I_o}{I_o - P} \qquad (9)$$

Durch Auftragen von logk gegen $\frac{1}{T}$ erhält man die Arrheniusgerade und aus dieser die Aktivierungsenergie.

4.3.2. Bestimmung von k bei gleichzeitiger Dehydrierung zu Aceton und Dehydratisierung zu Propen.

$$I \begin{cases} \nearrow P + H_2O \\ \searrow H_2 + A \end{cases} \qquad (10)$$

Aus Gl.(5) folgt: $\frac{dP}{dt} = k_P\,(I_o - P - A)$ (11)

entsprechend : $\frac{dA}{dt} = k_A\,(I_o - P - A)$ (12)

k_P = Geschwindigkeitskonstante für die Propenbildung

k_A = Geschwindigkeitskonstante für die Acetonbildung

Addition von (11) und (12) und anschließende Integration

ergibt: $k_P = \frac{2.3}{t} \frac{\log I_o}{I_o - P - A} - k_A$ (13)

Einsetzen von (11) in (12) und anschließende Integration unter Berücksichtigung, daß zur Zeit t = 0 A = P = 0, ergibt: $\frac{P}{A} = \frac{k_P}{k_A}$ (14)

Daraus und aus Gl.(13) folgt:

$$k_P = \frac{2.3}{t} \frac{P}{A+P} \log \frac{I_o}{I_o - P - A} \quad (15)$$

$$k_A = \frac{2.3}{t} \frac{A}{A+P} \log \frac{I_o}{I_o - P - A} \quad (16)$$

Mit den Gleichungen (9), (15) und (16) können die Geschwindigkeitskonstanten und damit die Aktivierungsenergien bestimmt werden.

5. Eichung der Apparatur.

5.1. Aceton

Aceton wird mit einer kalibrierten Hamilton Flüssigkeitsspritze 701NCH eingespritzt. Die Zuordnung der Zackenhöhen zu den Einspritzmengen in µl Flüssigkeit liefert die Eichkurve in Abb.7.

5.2. Wasser

Da sich Wasser und Propanol(2) im Chromatogramm teilweise überlappen - Propanol(2) hat ein verhältnismäßig langes Tailing - bereitet die Zuordnung der Zackenhöhe zur Wassermenge einige Schwierigkeiten. Die Eichung wird daher mit einem Wasser - Propanol(2)gemisch vorgenommen, dessen prozentuale Zusammensetzung entsprechend der während des Versuches zu erwartenden Zusammensetzung ist. Dies wird durch Probieren herausgefunden. Dann werden soviel µl eines Gemisches aus Propanol(2) und Wasser eingespritzt, daß Propanol(2) etwa in der gleichen Menge vorhanden ist, wie sie bei der Kinetikmessung auftritt (nämlich 1500 bzw. 1800 µl Gas). Durch Vergleich der Chromatogramme der Eichung mit denen der Versuchsreihe kann eine einigermaßen zuverlässige Eichkurve erhalten werden (Abb.8).

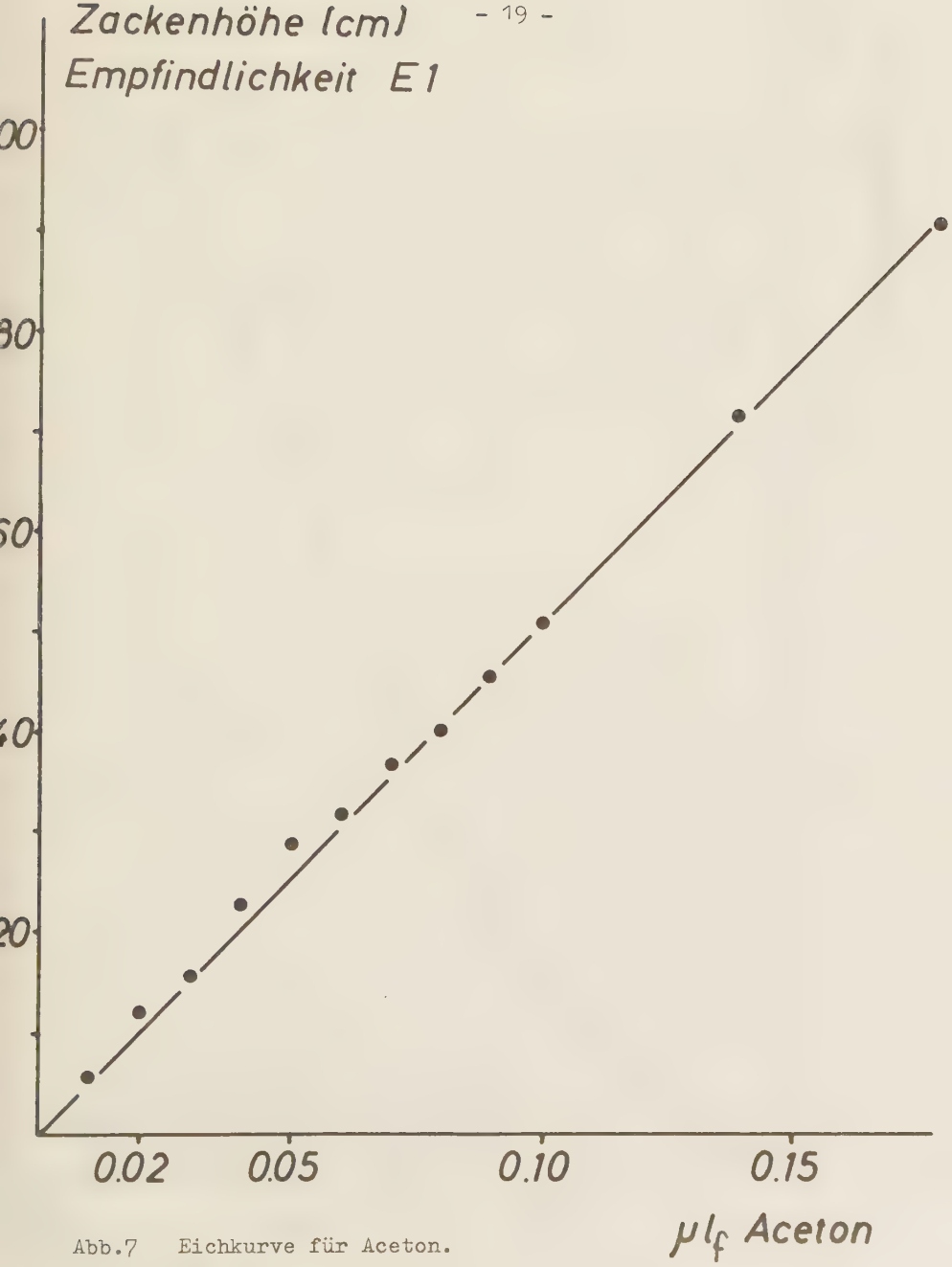


Abb.7 Eichkurve für Aceton.

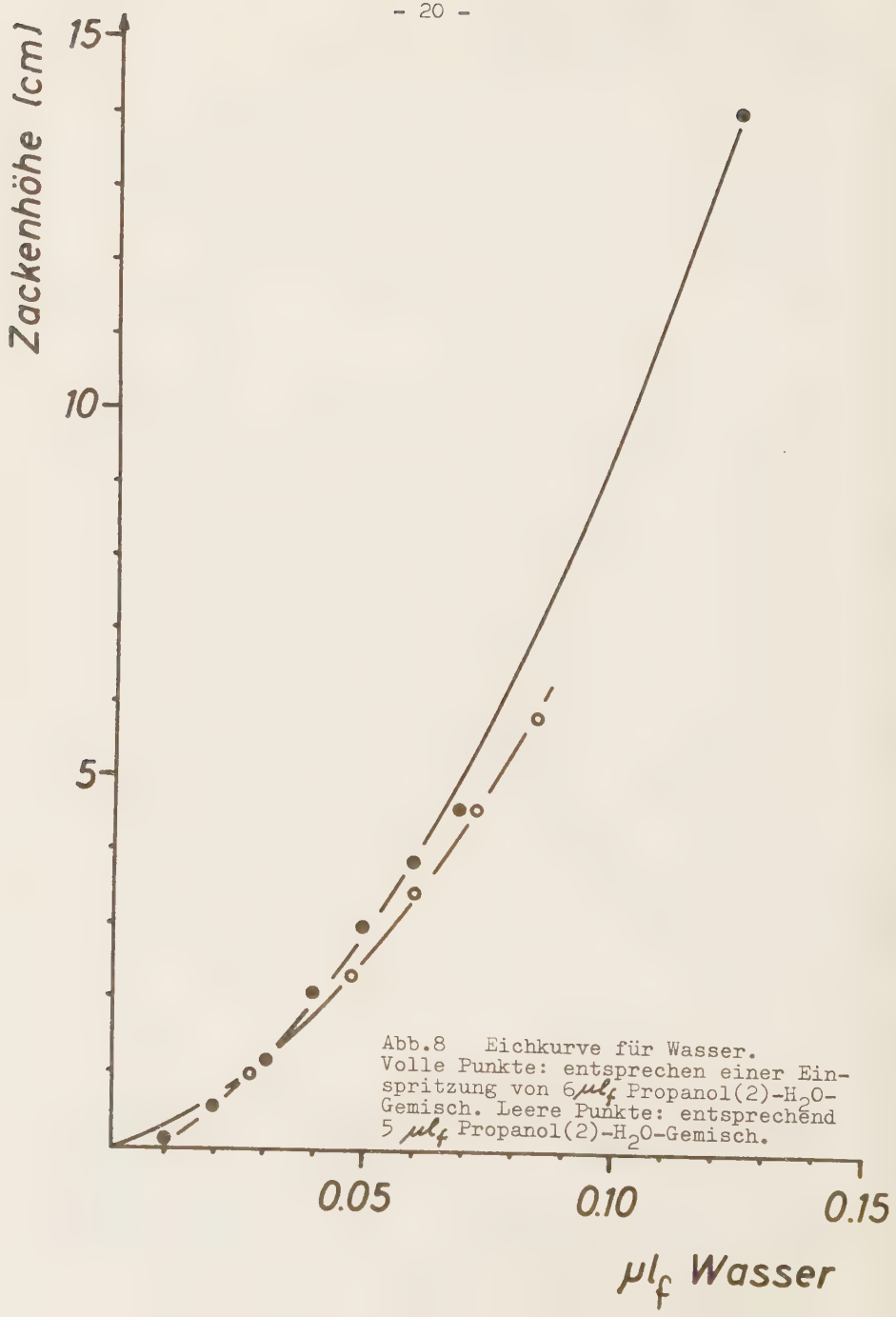


Abb.8 Eichkurve für Wasser.
Volle Punkte: entsprechen einer Einspritzung von 6 µl$_f$ Propanol(2)-H_2O-Gemisch. Leere Punkte: entsprechend 5 µl$_f$ Propanol(2)-H_2O-Gemisch.

5.3. Propen.

Propen wird mit einer Gasspritze, Hamilton 1000 µl, Nr. 1001, eingespritzt. Dazu wird folgende Anordnung verwendet.

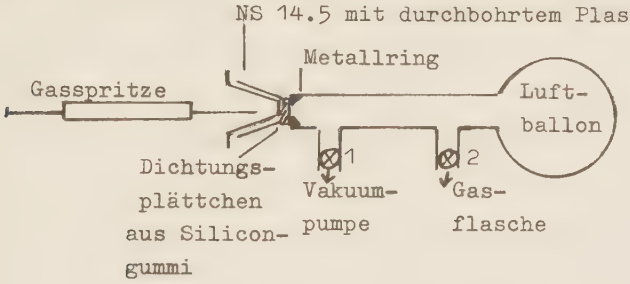


Abb.9 Anordnung zur Eichung von Propen.

Der über Hahn 1 leergepumpte Luftballon wird über Hahn 2 mit Propen gefüllt. Mit der Gasspritze wird eine bestimmte Menge Propen entnommen und in den Einspritzblock der Apparatur eingespritzt. Die Zuordnung der Zackenhöhe zur eingespritzten Propenmenge liefert die entsprechende Eichkurve (Abb.10). Vorher muß eine Korrektur vorgenommen werden: Bei dieser Versuchsanordnung ist es nämlich nicht immer zu vermeiden, daß Luft in die Gasspritze gelangt. Ihr Anteil beträgt maximal 20%. Dies wird mit einer gesonderten Eichmessung mit Luft festgestellt. Von dem in der Spritze vorhandenen Propen - Luft - Gemisch wird mit Hilfe der gesonderten Lufteichung der Luftanteil abgezogen. Der Rest ist dann die tatsächlich eingespritzte Propenmenge.

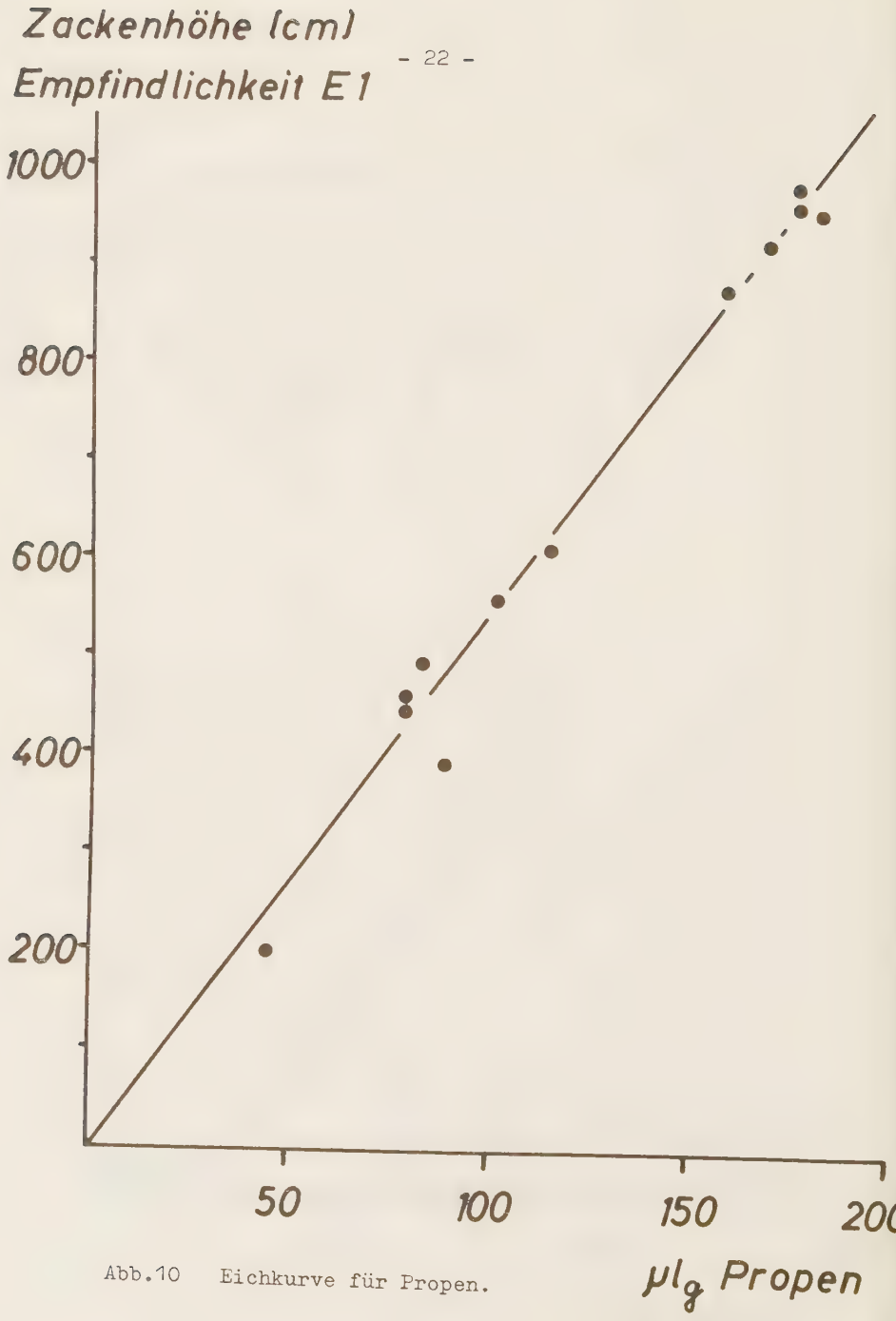


Abb.10 Eichkurve für Propen.

6. Ergebnisse.

6.1. Zusammenstellung aller untersuchten Farbstoffe.

In der folgenden Aufstellung sind die benutzten Farbstoffe mit Schultz-Nr.[15], Hersteller, Halbleitereigenschaft (p - oder n - Leiter)[16][17] und der Temperaturangabe enthalten, bei der die Farbstoffe beginnen katalytisch zu wirken (k), zu sublimieren (s), sich zu zersetzen (z) oder zu verflüssigen (f). Die Temperaturen beziehen sich primär auf k, wenn k nicht vorhanden ist auf s, dann auf z und zuletzt auf f. Die Farbstoffe, die nur mit "k" versehen sind werden weiter untersucht (vgl.3.).
Die Einteilung in Gruppen richtet sich nach der chemischen Struktur[x]. Für die Gruppen I und II - nur aus diesen beiden Gruppen stammen die in dieser Arbeit als katalytisch wirksam festgestellten Farbstoffe - werden weiter unten die Strukturformeln angegeben. In der Gruppe I befinden sich Tri - (Di) - phenylmethanfarbstoffe mit einer O - Brükke, die zwei Benzolringe des Tri - (Di) - phenylmethangerüstes zum Fluorangerüst verbindet und zusammen mit dem zentralen C - Atom des Tri - (Di) - phenylmethangerüstes einen weiteren Heteroring bildet. Die Farbstoffe der Gruppe II unterscheiden sich von denen der Gruppe I durch das Fehlen der verbindenden Sauerstoffgruppe.

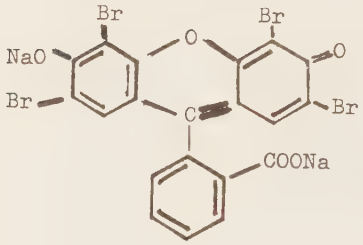
[x]Die Einteilung der Farbstoffe sowie Schultz-Nr., Hersteller und Leitfähigkeitsverhalten sind im wesentlichen entnommen aus: D. Binding: Dipl.-Arbeit, Universität München, 1971

Farbstoff	Sch.-Nr.[15]	Hersteller	°C	k	s	z	f	p,n
Gruppe I Fluorane:								
Eosin	881	Merck 1345	180	k	s	z		p[16]
Eosin S	883	Fluka 45230	200	k	s	z		
Phloxin	888	Merck 1371	235	k=s		z		p[16]
Cyanosin B	893	Fluka 28560	190	k				
Erythrosin	887	Riedel de Haen 33203	273			z		p[16]
Bengalrosa B	891	Roth 1 - 3 162	275		s			p[16]
Echtsäureviolett A2R	871		220		s			
Pyronin G	853	Merck 7317	220		s	z		
Rhodamin B	864	Merck 7599	140			z		
Uranin	880	Merck 3992	307		s			
Gruppe II Phthaleine und Triphenylmethane:								
Bromphenolblau	---	Merck 8122	134		s			
Phenolrot	---	Merck 7241	190	k				
Phenolphthalein	879	Merck 7233	246				f	
Anilinblau	792	Merck 1275	325		s			
Kristallviolett	785	Merck 1408	167		s			n[16]
Methylviolett 6B	783	Merck 1416	155		s	z		
Fuchsin	780	Merck 4041	207		s	z		
Malachitgrün	754	Merck 1398	150			z		n[16]

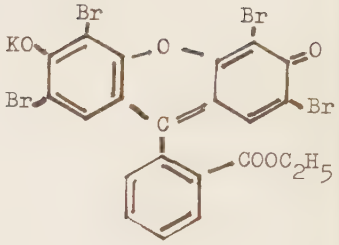
Gruppe III Phenazine, Acridine, Thiazine und Anthracen-abkömmlinge:

Safranin T	967	Merck 1382	192	s	
Acridingelb	901	Schuchardt AC 093	260	s	
Acridin	---	Schuchardt AC 092	90	s	
Acridinorange	902	Merck 1333	260	s	z
Thionin	1036	Merck 1421	240	s	
Anthron	---	Merck 1461	160		f
Anthracen	---	Merck 1454	236	s	
Supracenviolett 4BF	---		220	s	

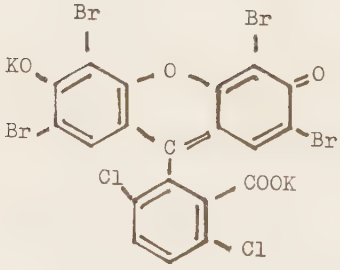
Gruppe I, Fluorane



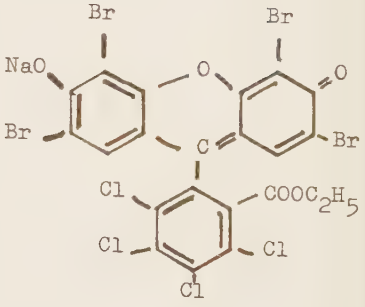
Eosin



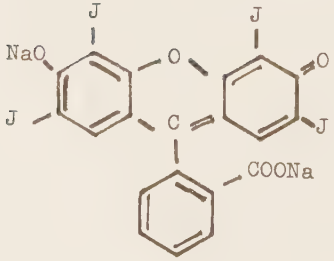
Eosin S



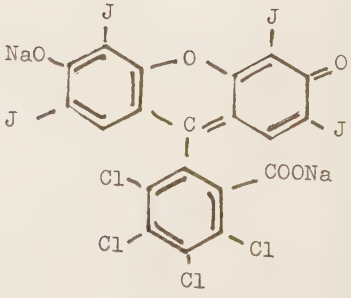
Phloxin



Cyanosin B

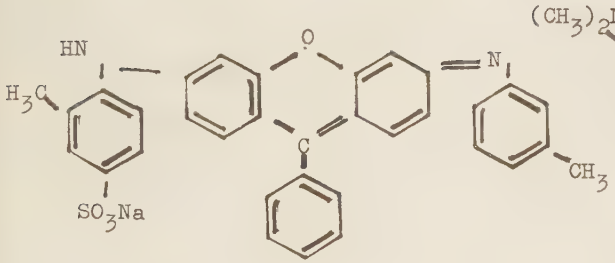


Erythrosin

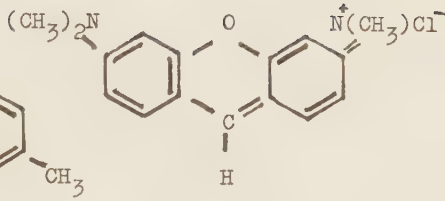


Bengalrosa B

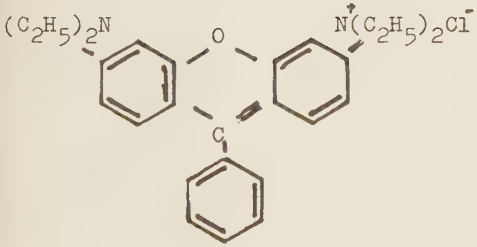
Gruppe I (Forts.)



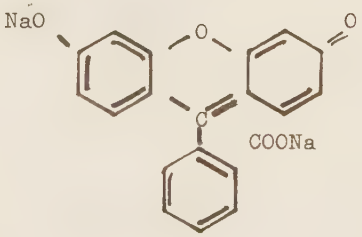
Echtsäureviolett A2R



Pyronin G

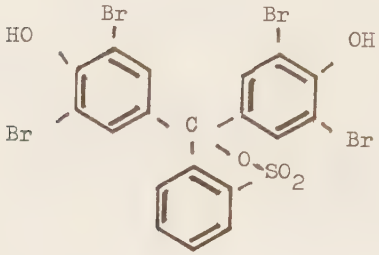


Rhodamin B

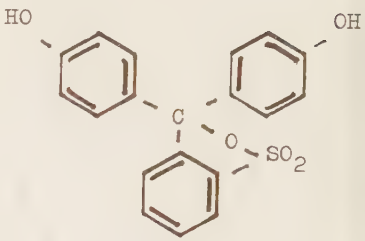


Uranin

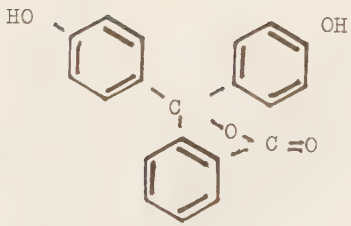
Gruppe II, Phthaleine und Triphenylmethanabkömmlinge



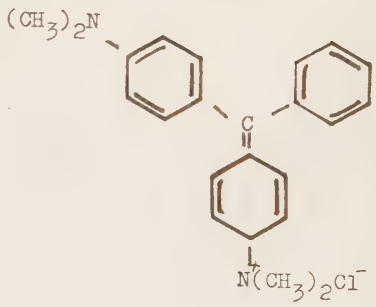
Bromphenolblau



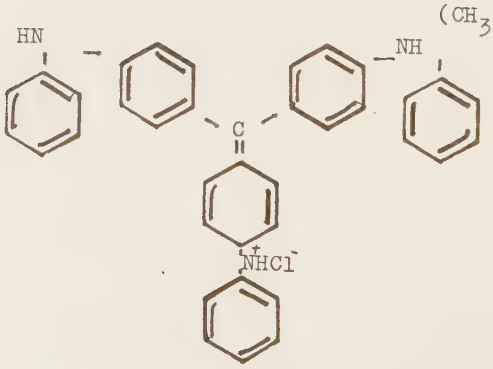
Phenolrot



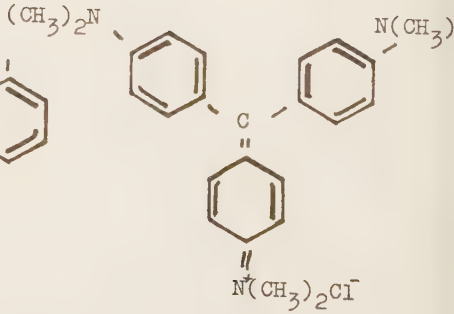
Phenolphthalein



Malachitgrün

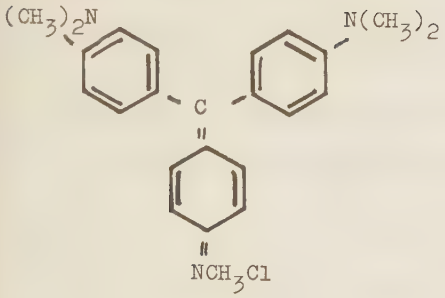


Anilinblau

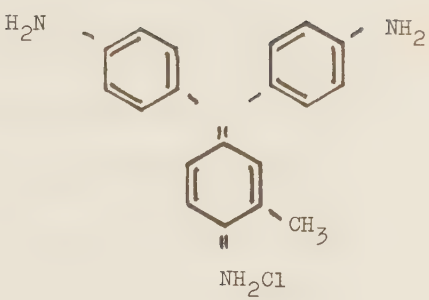


Kristallviolett

Gruppe II (Forts.)



Methylviolett



Fuchsin

6.2. Reproduzierbarkeit

An verschiedenen Proben des gleichen Katalysators, die keiner Vorbehandlung durch Temperung unterzogen worden sind, werden gleiche Aktivierungsenergien gemessen (vgl.Tab.4, Probe II und X.1), ebenso an Katalysatoren mit gleicher Vorbehandlung. Bei Messung an einer Probe lassen sich die Ausbeuten innerhalb des verwendeten Temperaturbereiches reproduzieren (Abb.12 u. 13). Temperung der Farbstoffe bei einer Temperatur von mehr als 230°C über einen Zeitraum bis zu 14 Stunden verändert Aktivität und Aktivierungsenergie (Tab.4). Die Katalysatoreinwaage beträgt jeweils rund 0.6g. Bei der Messung an Phenolrot II beträgt die Einwaage 1.2g. Die Aktivierungsenergie unterscheidet sich erwartungsgemäß nicht von der an Phenolrot X.1 gemessenen. Der Häufigkeitsfaktor sollte an Phenolrot II doppelt so groß sein. Dies ist innerhalb der Meßgenauigkeit der Fall (Tab.4)

6.3. Reaktionsbeginn und Wandreaktion.

Reaktionsbeginn sowohl an Phenolrot als auch an Cyanosin B wird ab etwa 190°C festgestellt. Die Umsätze werden aber erst ab 220°C genügend groß, daß sie für kinetische Überlegungen herangezogen werden können (Abb.11-13). Die Messungen erfolgen im Temperaturbereich von 180°C - 260°C. In diesem Temperaturbereich findet noch keine Wandreaktion, auch nicht an der kleinporigen Fritte, statt. Von Messungen bei höheren Temperaturen wird wegen möglicher Zersetzungs- und Sublimationsgefahr der Farbstoffe abgesehen.

6.4. Reaktionsprodukte.

An Cyanosin B wird Dehydratisierung des Propanols(2) zu Propen beobachtet:

$$CH_3 - CHOH - CH_3 \longrightarrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \qquad (17)$$

An Phenolrot findet parallel dazu Dehydrierung zu Aceton statt:

$$CH_3 - CHOH - CH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3 - CH = CH_2 + H_2O \\ \searrow CH_3 - CO - CH_3 + H_2 \end{cases} \qquad (18)$$

Wasserstoff wird im Chromatogramm nicht angezeigt. Es liegt daher nahe, Hydrierung von Propanol(2) durch den nicht gefundenen Wasserstoff anzunehmen:

$$CH_3 - CHOH - CH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH_3 + H_2O \qquad (19)$$

Auch eine"Disproportionierung" des Propanols(2) gemäß

$$2\ CH_3CHOHCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_3 + CH_3COCH_3 + H_2O \qquad (20)$$

kann stattfinden und würde das Fehlen des H_2 erklären. Daß eine Hydrierung von Propanol(2) zu Propan und Wasser und eine Reaktion nach Gl.(20) nicht stattfinden, wird weiter unten gezeigt. Für das Fehlen des Wasserstoffes im Chromatogramm ist die Tatsache verantwortlich, daß Wasserstoff und das als Trägergas verwendete Helium ähnliche Leitfähigkeiten besitzen, sodaß die Detektorempfindlichkeit zur Anzeige nicht ausreicht. Zur Prüfung der Nachweisempfindlichkeit wird ein Blindversuch durchgeführt. Mit der Hamilton Gasspritze wird Wasserstoff in die Apparatur eingespritzt. Erst ab 100 µl tritt ein meßbarer Wasserstoffzacken auf. Diese eingespritzte Menge ist aber wesentlich größer, als die bei der Dehydrierung der größten ge-

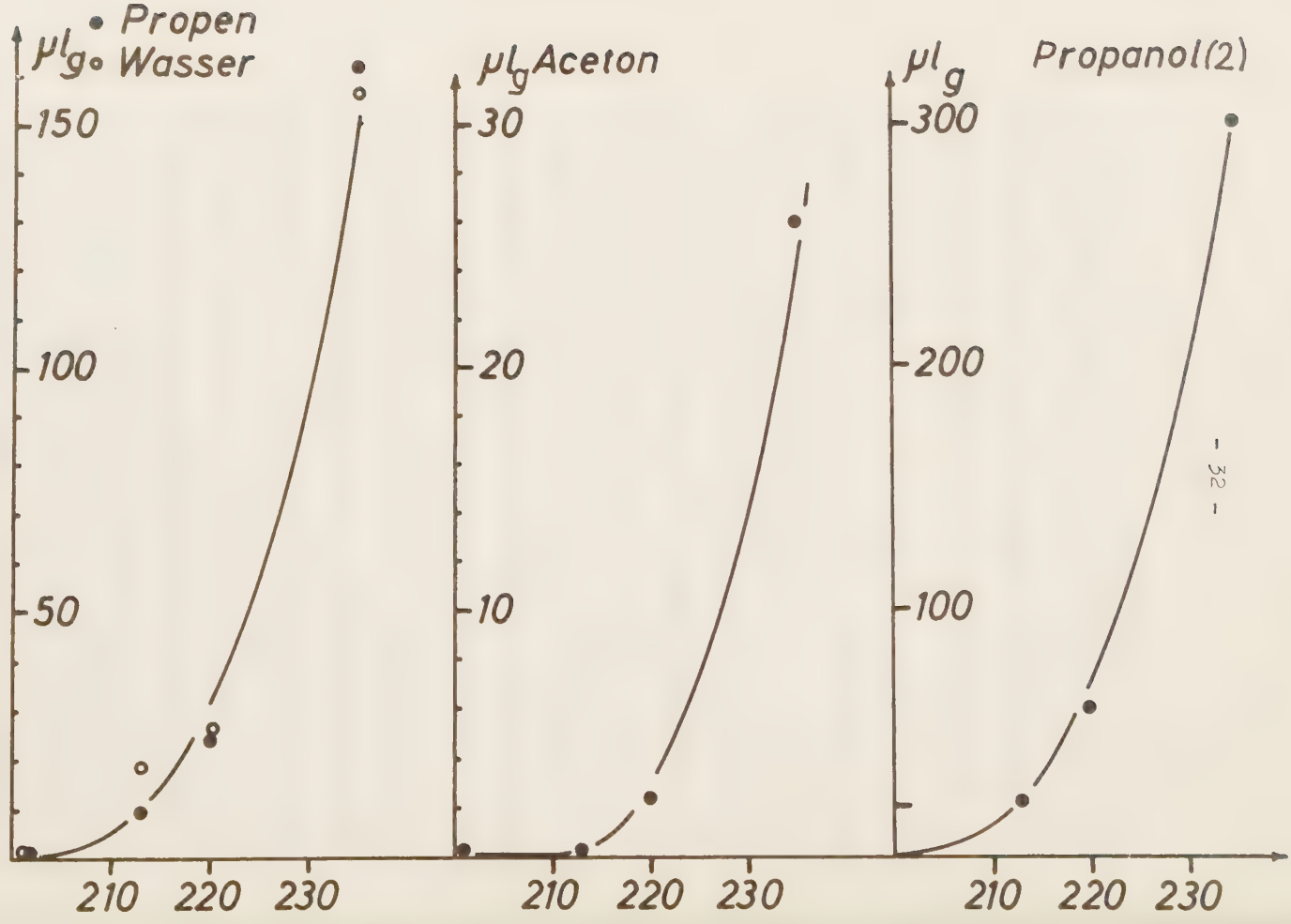


Abb.11 Phenolrot II
Umsätze in Abhängigkeit von der Temperatur.

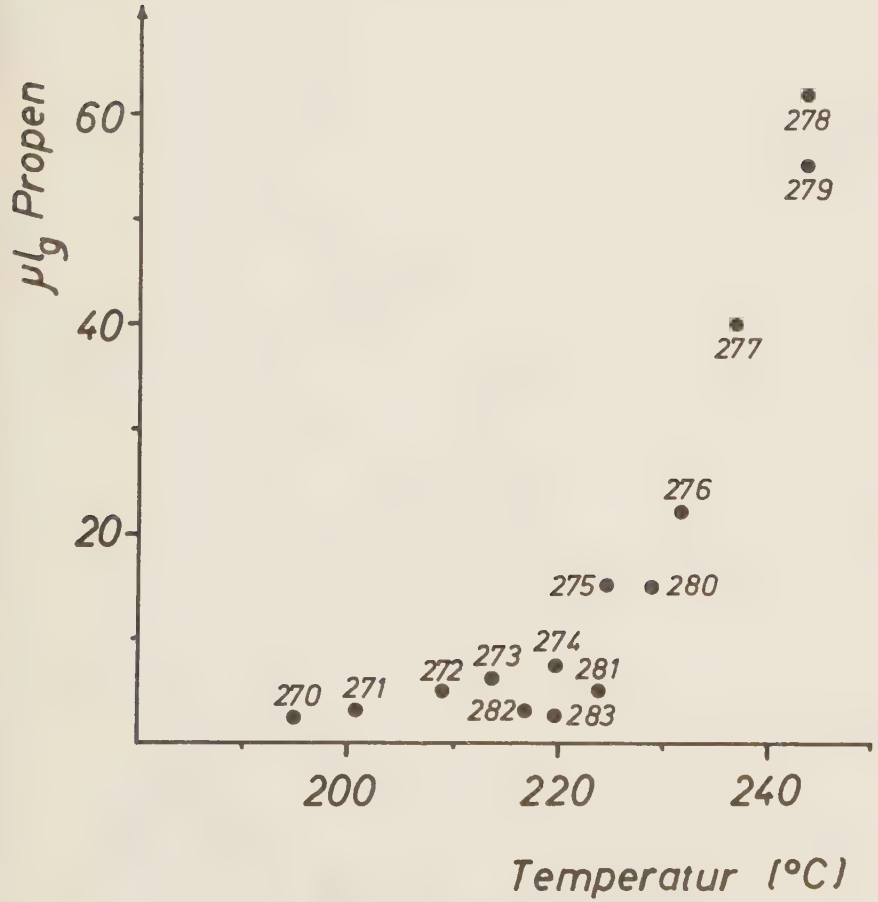


Abb.12 Cyanosin B V
Umsatzkurve für Propen. Die Zahlen bezeichnen die Meßnummern.

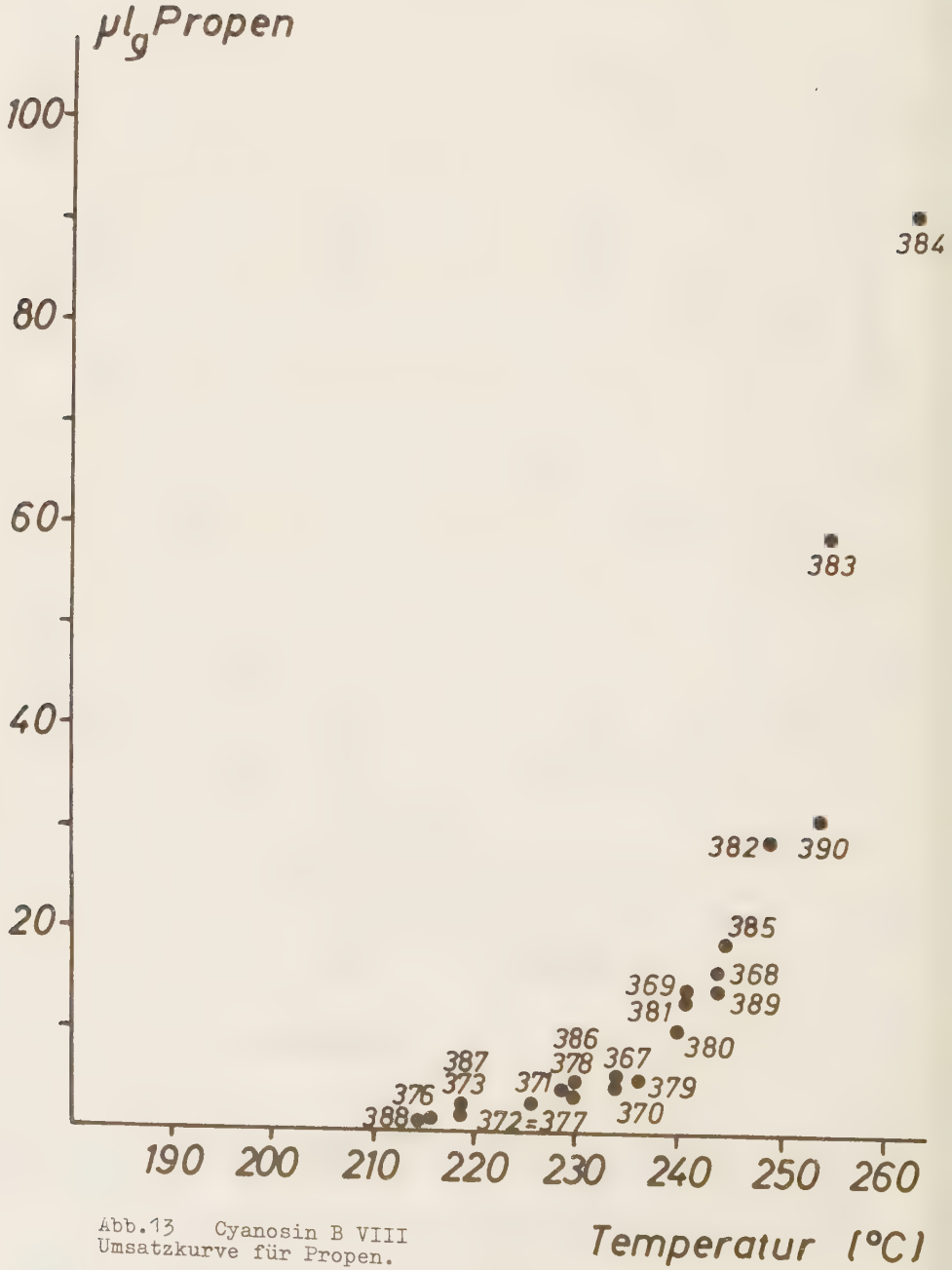


Abb.13 Cyanosin B VIII
Umsatzkurve für Propen.

messenen Acetonausbeute entsprechende. Die größte gemessene Acetonausbeute beträgt unter den in dieser Arbeit verwendeten Strömungs - und Temperaturbedingungen 26 µl Acetondampf (Abb.11). Aus Gl.(18) folgt für Wasserstoff die gleiche Menge. Dies ist nur 1/4 der im Blindversuch verwendeten, gerade noch erkennbaren Menge.

Die Annahme, daß Propen zu Propan hydriert wird, die Hydrierung von Propanol(2) nach der Gl.(19), sowie das Auftreten der Reaktion (20) können durch zwei Versuche ausgeschlossen werden: Das fragliche Reaktionsprodukt - Propen oder Propan oder ein Gemisch der beiden - wird durch die Säule Perkin Elmer OS 2301 (Diäthylenglykol + $AgNO_3$) geleitet. Diese trennt im Gegensatz zu Marlophen, der vorwiegend benutzten Säule (vgl. 2.2.), Propen und Propan. Es tritt nur ein diesen beiden Reaktionsprodukten zuzuordnender Zacken auf, das heißt, das Reaktionsprodukt ist kein Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe. Zur Entscheidung wird das Reaktionsprodukt der Bayer'schen Probe, dem Nachweis für Doppelbindungen, unterzogen. Dazu wird die gesamte Auspuffmenge des Gaschromatographen in eine verdünnte, mit einigen Tropfen Sodalösung alkalisch gepufferte $KMnO_4$ - Lösung geleitet. Entfärbung der Lösung und Bildung eines braunen Niederschlages von MnO_2 ist das Kriterium für das Vorhandensein einer Doppelbindung, im vorliegenden Falle Propen. Um störende Einflüsse aus der Laborluft auszuschalten, die Methode ist nämlich sehr empfindlich, wird eine Vergleichslösung daneben gestellt. Diese wird mit der gleichen Menge Propanol(2) versetzt, wie die Testlösung auf

Grund der Einspritzung, um eine durch Verdünnung verursachte Entfärbung zu eliminieren. Das Ergebnis ist die Bestätigung der Gl.(18). Reaktionen nach Gl.(19) und (20) laufen also nicht ab. Die Bayer'sche Probe wird sowohl bei Verwendung von Cyanosin B als auch von Phenolrot als Katalysator durchgeführt. In beiden Fällen ist also die Stöchiometrie gemäß den Gleichungen (17) und (18) gesichert.

6.5. Reaktionsordnung.

In allen Fällen wird unter den gewählten Bedingungen 1. Ordnung festgestellt (Kap.4.1.), (Abb.14 und 15). An Cyanosin B (Probe VIII) wird nach zweistündiger Temperung bei 230°C ein Abbiegen nach der nullten Ordnung bei Pulsen $> 5\,\mu l_f$ Propanol(2) festgestellt (Abb.16). Etwa bei einer Einspritzmenge von $5\,\mu l_f$ Propanol(2) ist die Oberfläche der Cyanosin B - Schüttung vollständig bedeckt. Ein Abbiegen der Meßgeraden zur nullten Ordnung hin vor der Temperung bei einer Einspritzmenge von etwa $10\,\mu l_f$ Propanol(2) (Abb.16) läßt die Vermutung aufkommen, daß die Oberfläche nach der Temperung um das 0.5 - fache abgenommen hat. Die Bestimmung der Oberfläche nach der N_2 - Desorptionsmethode (vgl. 6.7.2.) zeigt, daß diese von $1.99 m^2/g$ auf $1.14 m^2/g$, also um das 0.4 - fache, abgenommen hat (Tab.7). Außerdem nimmt die Neigung der Geraden - ein Maß für die Abhängigkeit der Ausbeute vom Angebot - nach dem Tempern ebenfalls um das 0.4 - fache ab (Abb.16). Dies ist eine weitere Bestätigung für das Vorliegen der 1. Ordnung der Reaktion. Denn das heißt ja, daß die Menge des Reaktionsproduktes proportional der Menge des Ausgangsstoffes ist, soweit noch

genügend freie Plätze auf der Oberfläche des Katalysators vorhanden sind. Die Änderung der Oberfläche, gemessen nach der N_2 - Desorptionsmethode, stimmt mit der aus der Kinetik abgeleiteten also sehr gut überein.

Farbstoff	0. Ordnung	1. Ordnung
Cyanosin B VIII	54	52
Cyanosin B IV	38	42
Cyanosin B V	34	35
Phenolrot II	59	52
Phenolrot VI	24	24
Phenolrot X	40	50

Tab.3 Aktivierungsenergien in kcal/Mol berechnet nach nullter und nach 1. Ordnung.

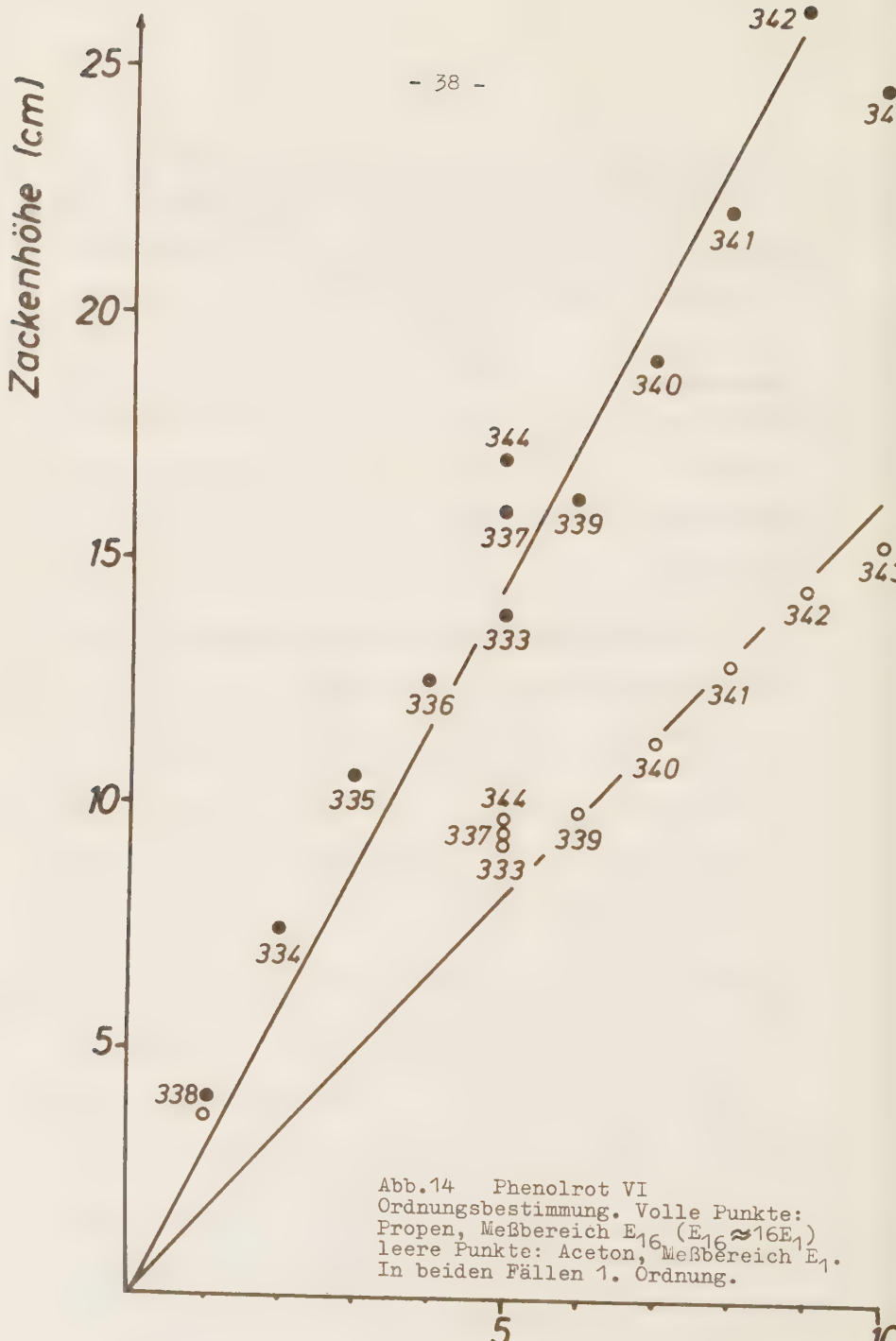


Abb.14 Phenolrot VI
Ordnungsbestimmung. Volle Punkte: Propen, Meßbereich E_{16} ($E_{16} \approx 16E_1$) leere Punkte: Aceton, Meßbereich E_1. In beiden Fällen 1. Ordnung.

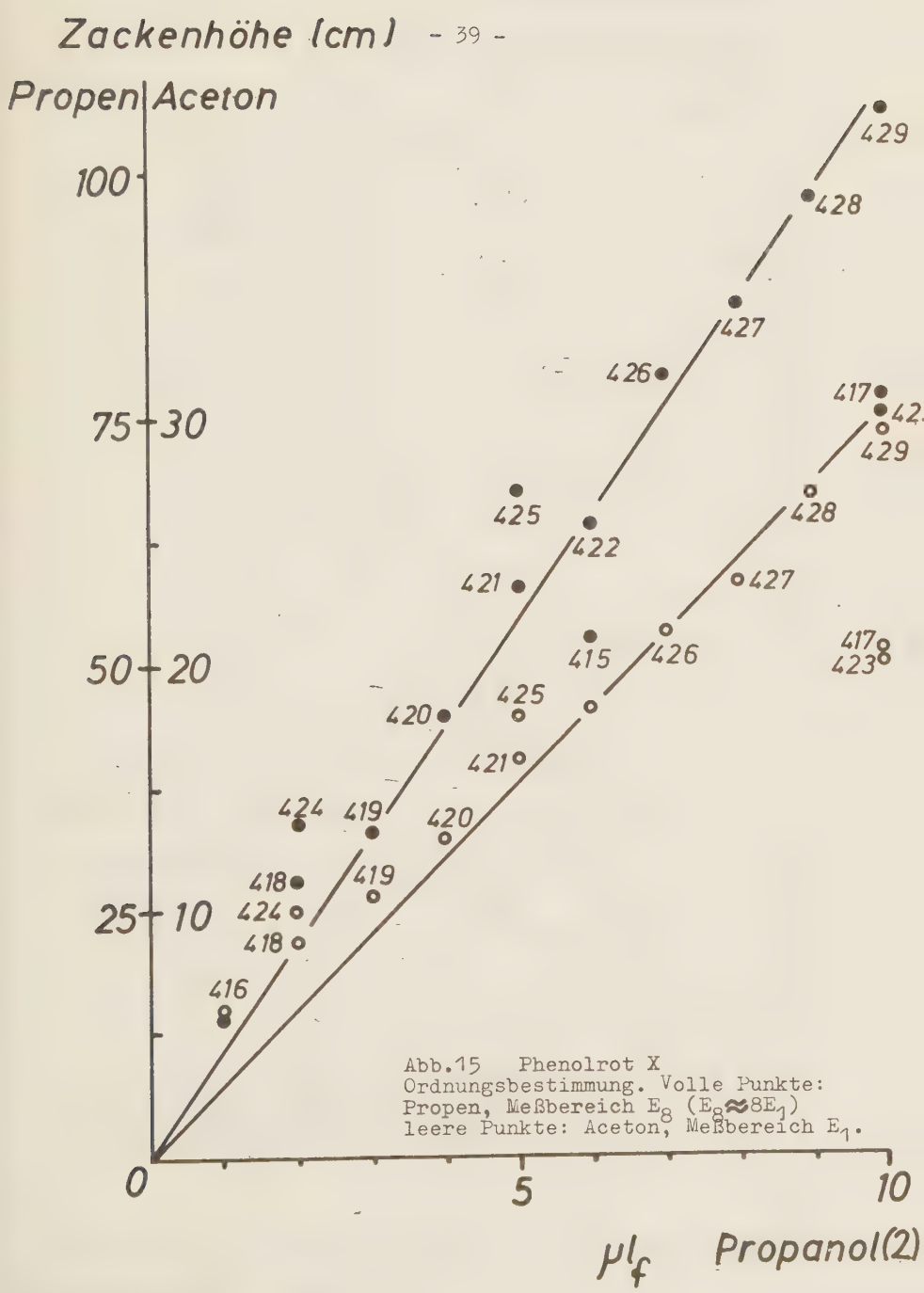


Abb.15 Phenolrot X
Ordnungsbestimmung. Volle Punkte:
Propen, Meßbereich E_8 ($E_8 \approx 8E_1$)
leere Punkte: Aceton, Meßbereich E_1.

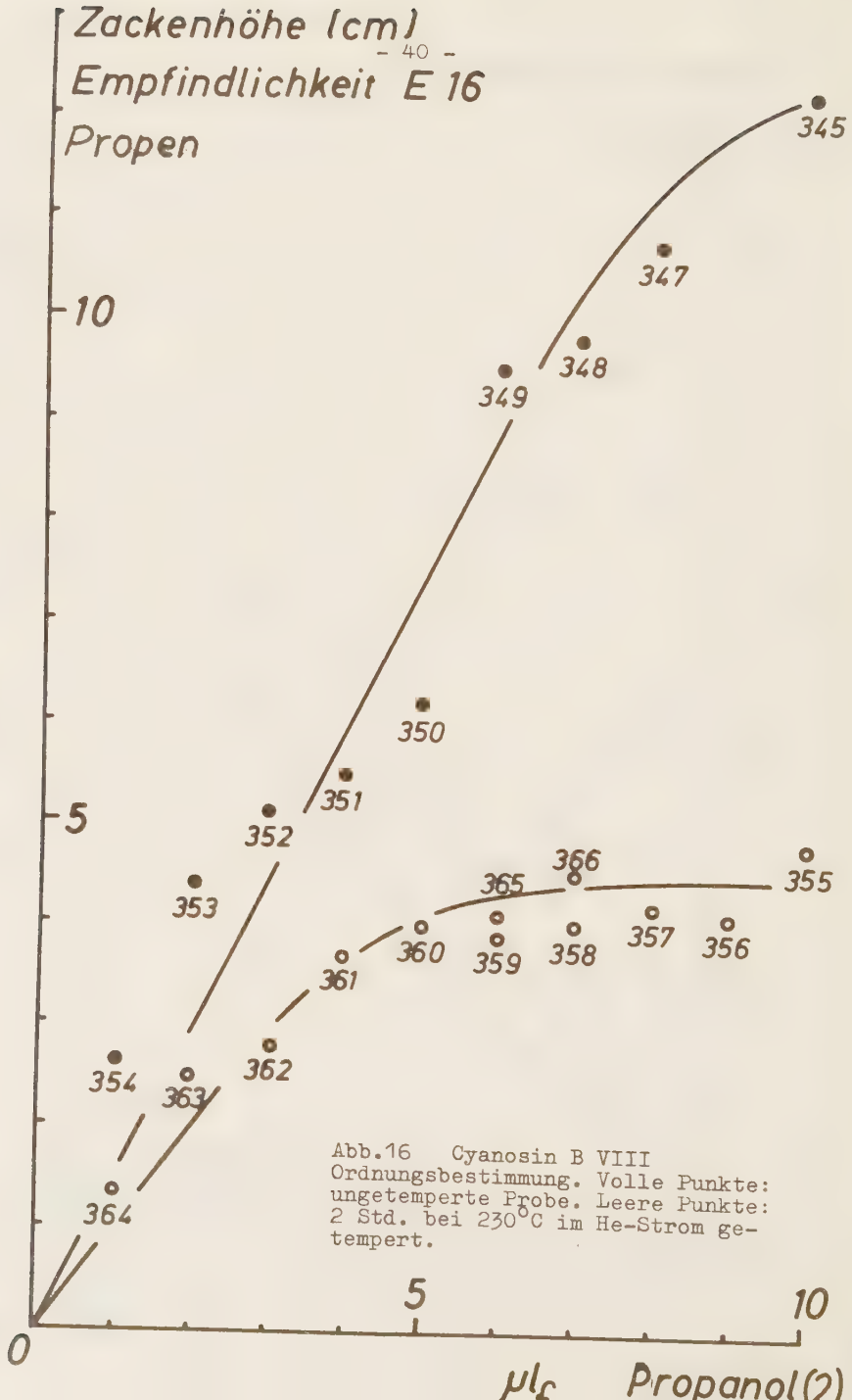


Abb.16 Cyanosin B VIII
Ordnungsbestimmung. Volle Punkte: ungetemperte Probe. Leere Punkte: 2 Std. bei 230°C im He-Strom getempert.

6.6. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor in Abhängigkeit von der Vorbehandlung.

Abb.17 -19 enthalten die Arrheniusdiagramme für die Propenbildung an Cyanosin B, Abb.20 -24 die für Propen - und Acetonbildung an Phenolrot. In Tab.4 sind Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor in Abhängigkeit von der Vorbehandlung des katalysierenden Farbstoffes zusammengefaßt. Dabei wird bei einfacher Dehydratisierung gemäß Gl.(4) nach Propen ausgewertet. Dieses ist wegen seines im Vergleich zum Wasser sehr schmalen Zackens am genauesten quantitativ dem Chromatogramm zu entnehmen. Wasser entsteht in stöchiometrischer Menge (Tab.5).

Bei zusätzlicher Dehydrierung gemäß Gl.(10) werden die Zakken von Propen und Aceton zur Auswertung benutzt, da dies empfindlicher ist als die Abnahme des Propanol(2)signals zu verwenden. In beiden Reaktionen ist die Stöchiometrie experimentell gesichert (vgl.6.4. und Tab.5).

Aus Tab.4 ist ersichtlich, daß eine Temperung von Cyanosin B eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors bewirkt, sodaß insgesamt infolge der Temperung eine Erniedrigung der Ausbeuten ensteht (Abb.16). Gleichzeitig bewirkt die Temperung eine Verkleinerung der Oberfläche (vgl. 6.5.). Bei Cyanosin B könnte man daher zunächst schließen, daß die geringere Ausbeute nach der Temperung auf die Verkleinerung der Oberfläche nach der Temperung zurückgeführt werden kann.

Farbstoff	Reaktionsprodukt	q(kcal/Mol)	$k_o(s^{-1})$	$I_o(\mu l_g)$	Ausbeuten μl_g pro Puls	Temperung im Heliumstrom
Cyanosin B IV	Propen + Wasser	42	10^{16}	1800	23	4 Std. bei 230°C
Cyanosin B V	Propen + Wasser	35	10^{13}	1500	22	keine
Cyanosin B VIII	Propen + Wasser	52	10^{21}	1800	4	16 Std. bei 235°C
Phenolrot II	Propen + Wasser	52	10^{20}	1500	100	keine
	Aceton + H_2	18	10^{7}		15	
Phenolrot VI	Propen + Wasser	24	10^{8}	1500	50	14 Std. bei 232°C
	Aceton + H_2	16	10^{4}		5	
Phenolrot X.1	Propen + Wasser	50	10^{19}	1800	20	keine
	Aceton + H_2	23	10^{7}		3	
Phenolrot X.2	Propen + Wasser	18	10^{6}	1800	80	3 Std. bei 244°C
	Aceton + H_2	8	10^{1}		9	

Tab.4 Aktivierungsenergie q, Häufigkeitsfaktor k_o und Ausbeuten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Farbstoffe. Die Ausbeuten an Propen und Aceton sind für 230°C angegeben. μl_g I_o ist die Ausgangsmenge Propanol(2) in dampfförmigem Zustand (vgl. 4.3.1.).

Nr.	Farbstoff	°C	I	P	A	H_2O	A+P	ΔI
234	Cyanosin B IV	244	1800	54		67	54	60
278	Cyanosin B V	244	1500	62		70	62	60
384	Cyanosin B VIII	263	1800	90		118	90	111
40	Phenolrot II	235	1500	162	26	156	188	300
332	Phenolrot VI	241	1500	82	8	80	90	100
410	Phenolrot X	244	1800	113	8	100	121	150

Tab.5 µl Dampf der auftretenden Reaktionsprodukte für die maximalen Umsätze.
I = eingespritzte Propanol(2)menge in µl Dampf
A = Aceton, P = Propen, ΔI = gemessene Propanol(2)abnahme.

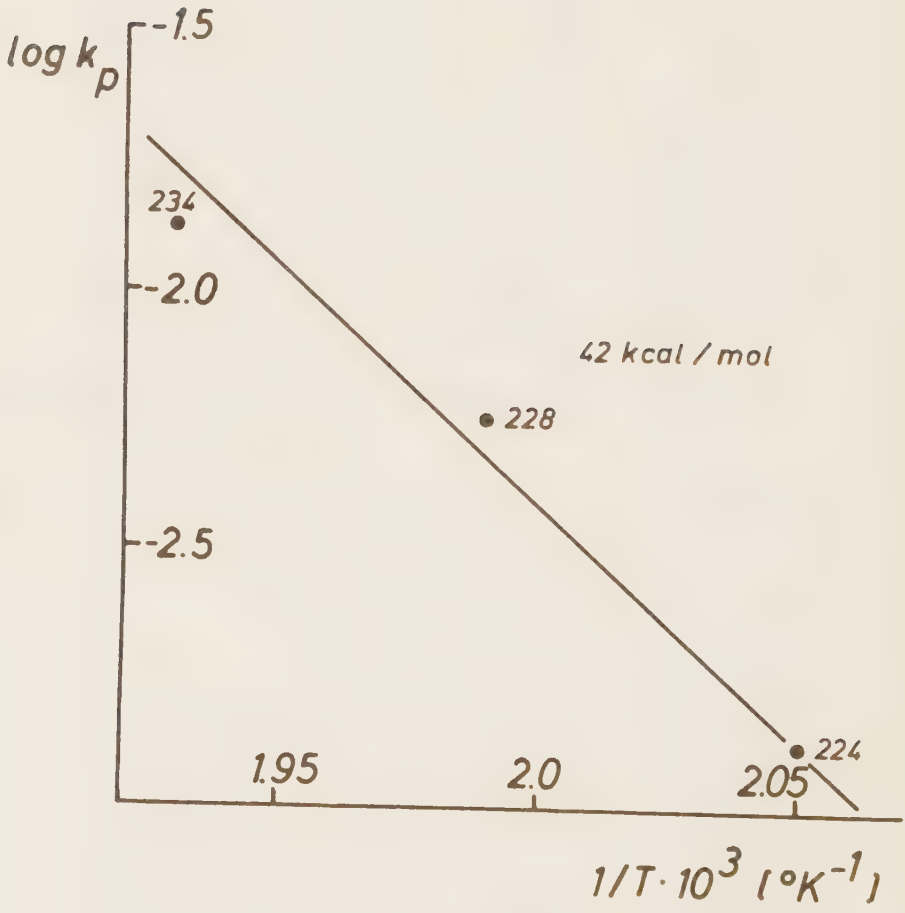


Abb.17 Cyanosin B IV
Arrheniusgerade für die Propenbildung (Gl.9).

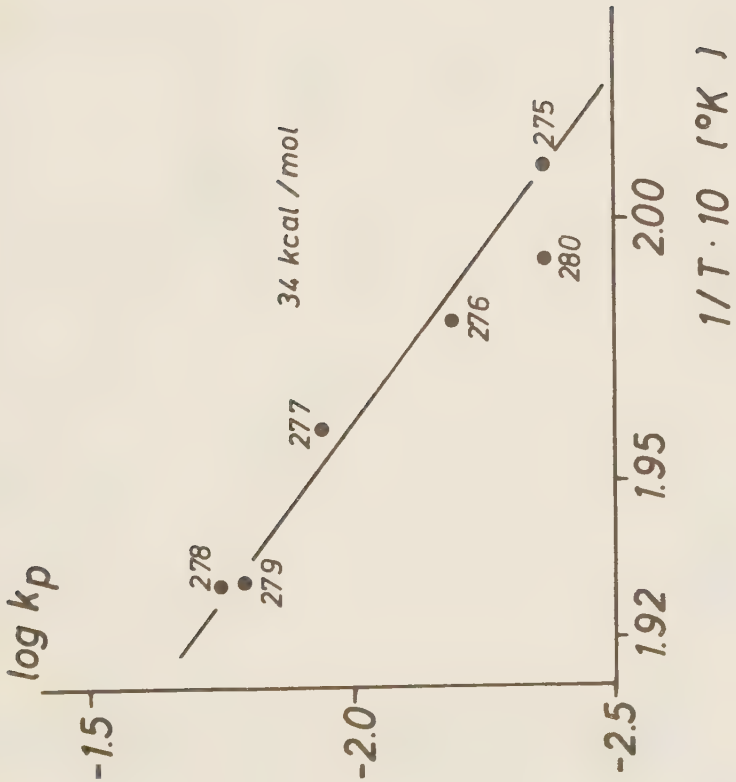


Abb.18 Cyanosin B V
Arrheniusgerade für die Propenbildung (Gl.9).
Zugehörige Umsatzkurve: Abb.12

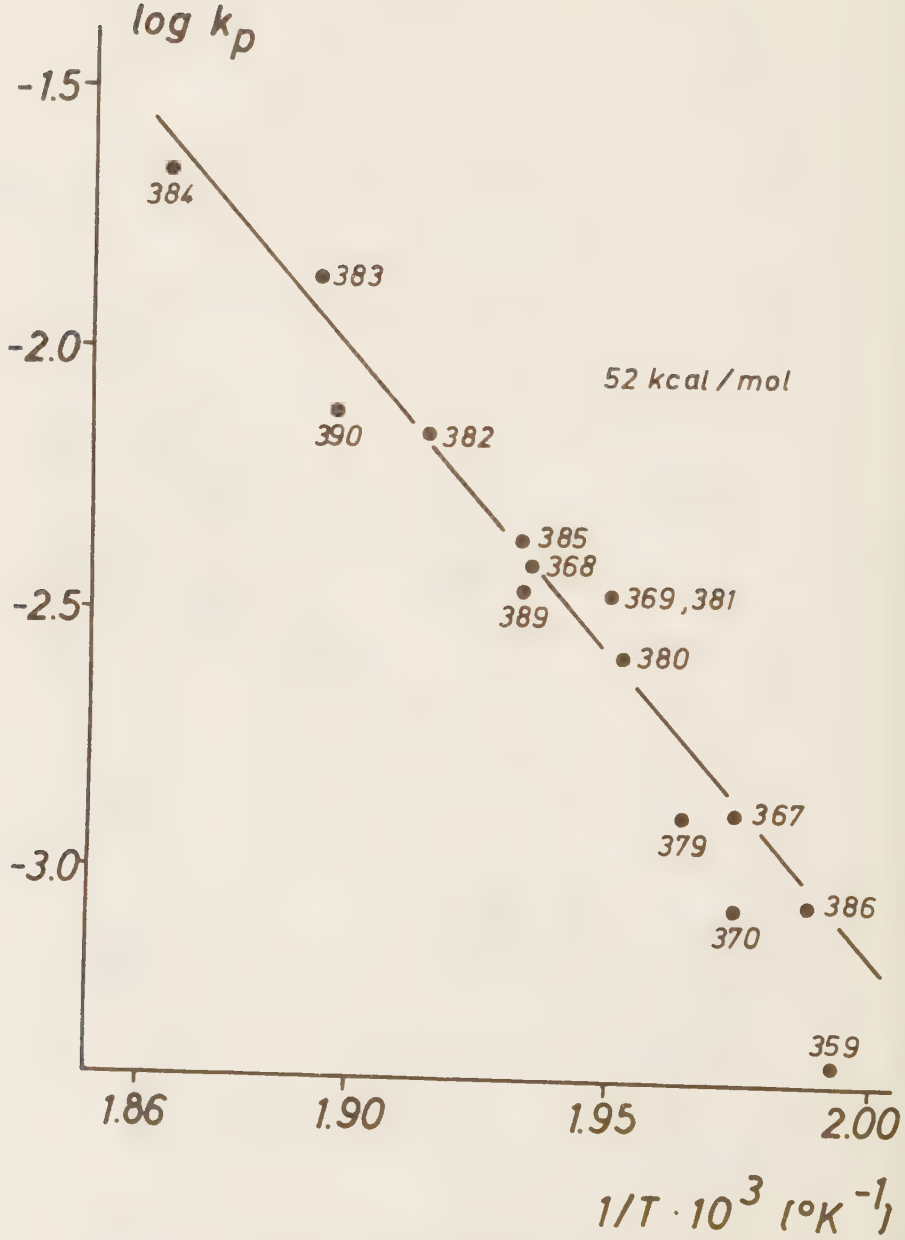


Abb.19 Cyanosin B VIII
Arrheniusgerade für die Propenbildung (Gl.9).
Zugehörige Umsatzkurve: Abb.13

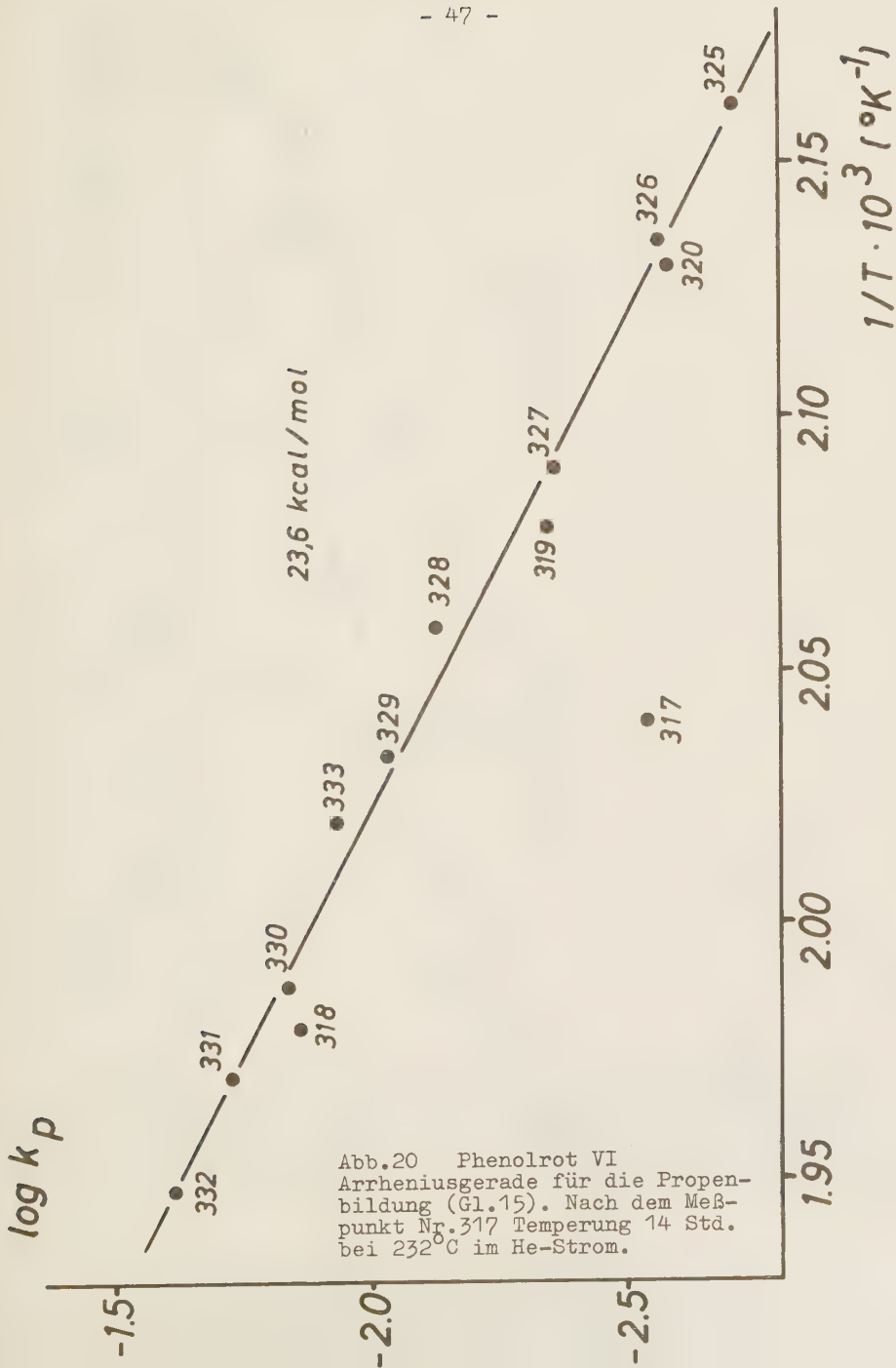


Abb.20 Phenolrot VI
Arrheniusgerade für die Propenbildung (Gl.15). Nach dem Meßpunkt Nr.317 Temperung 14 Std. bei 232°C im He-Strom.

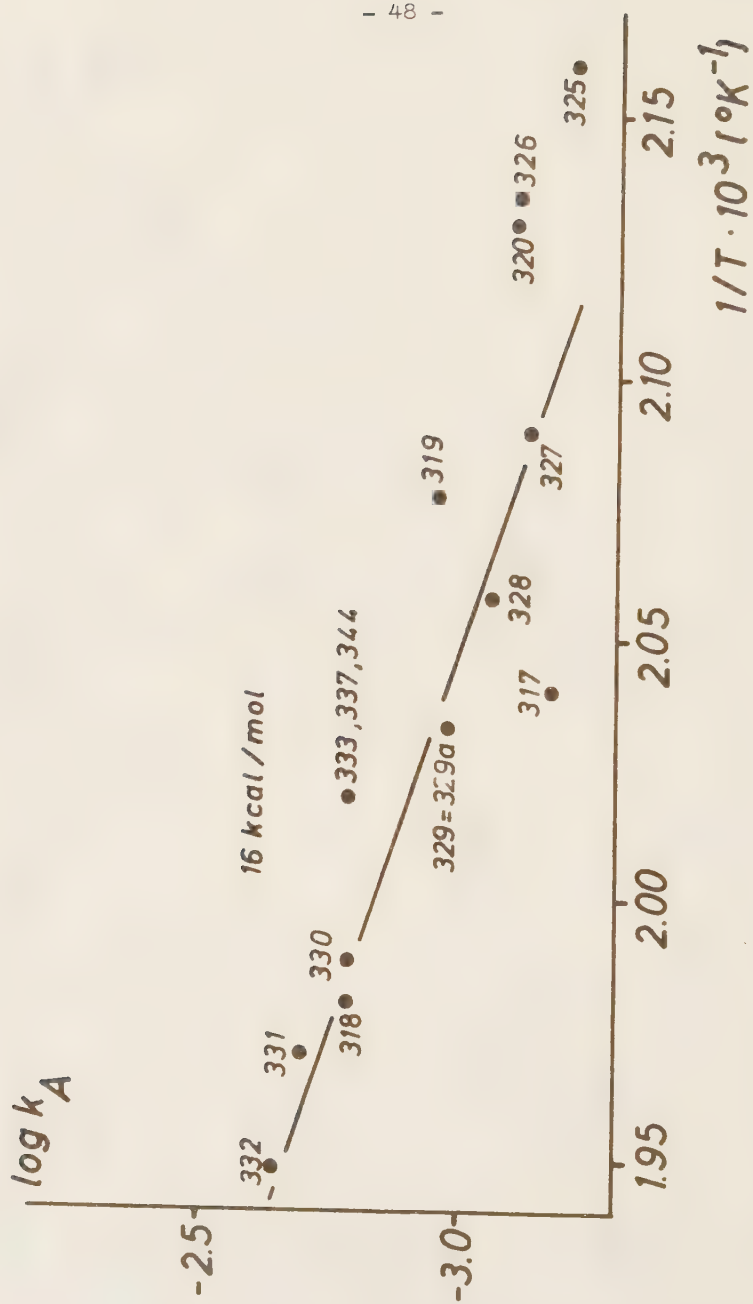


Abb.21 Phenolrot VI
Arrheniusgerade für die Acetonbildung (Gl.16).
Nach dem Meßpunkt Nr.317 Temperung 14 Std. bei

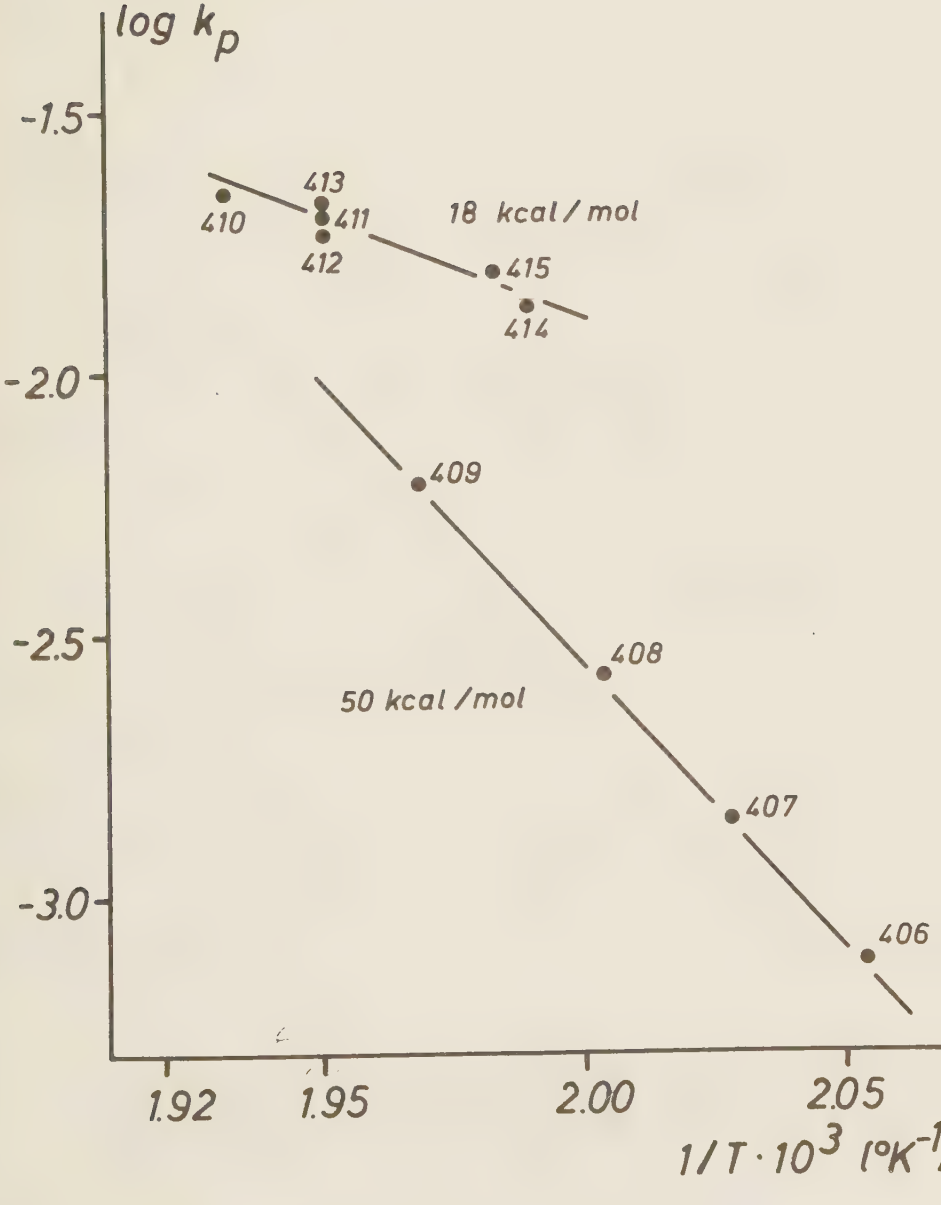


Abb.22 Phenolrot X
Arrheniusgerade für die Propenbildung (Gl.15).
Nach dem Meßpunkt Nr.409 Temperung 2 Std. bei 244°C im He-Strom.

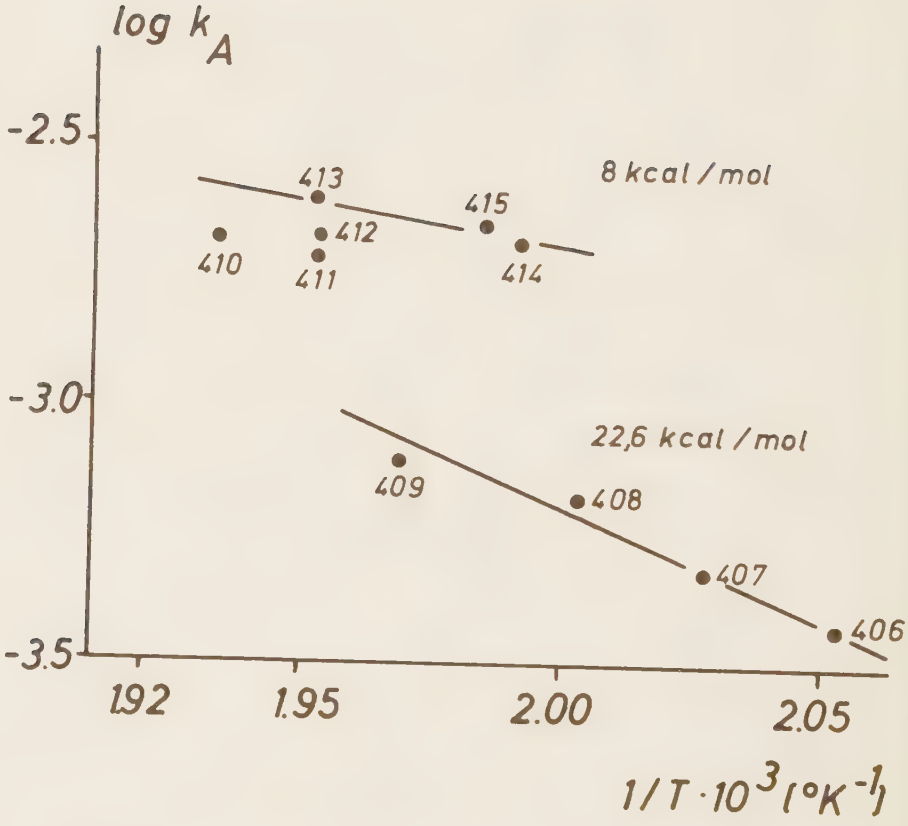


Abb.23 Phenolrot X
Arrheniusgerade für die Acetonbildung (Gl.16).
Nach dem Meßpunkt Nr.409 Temperung 2 Std. bei 244°C im He-Strom.

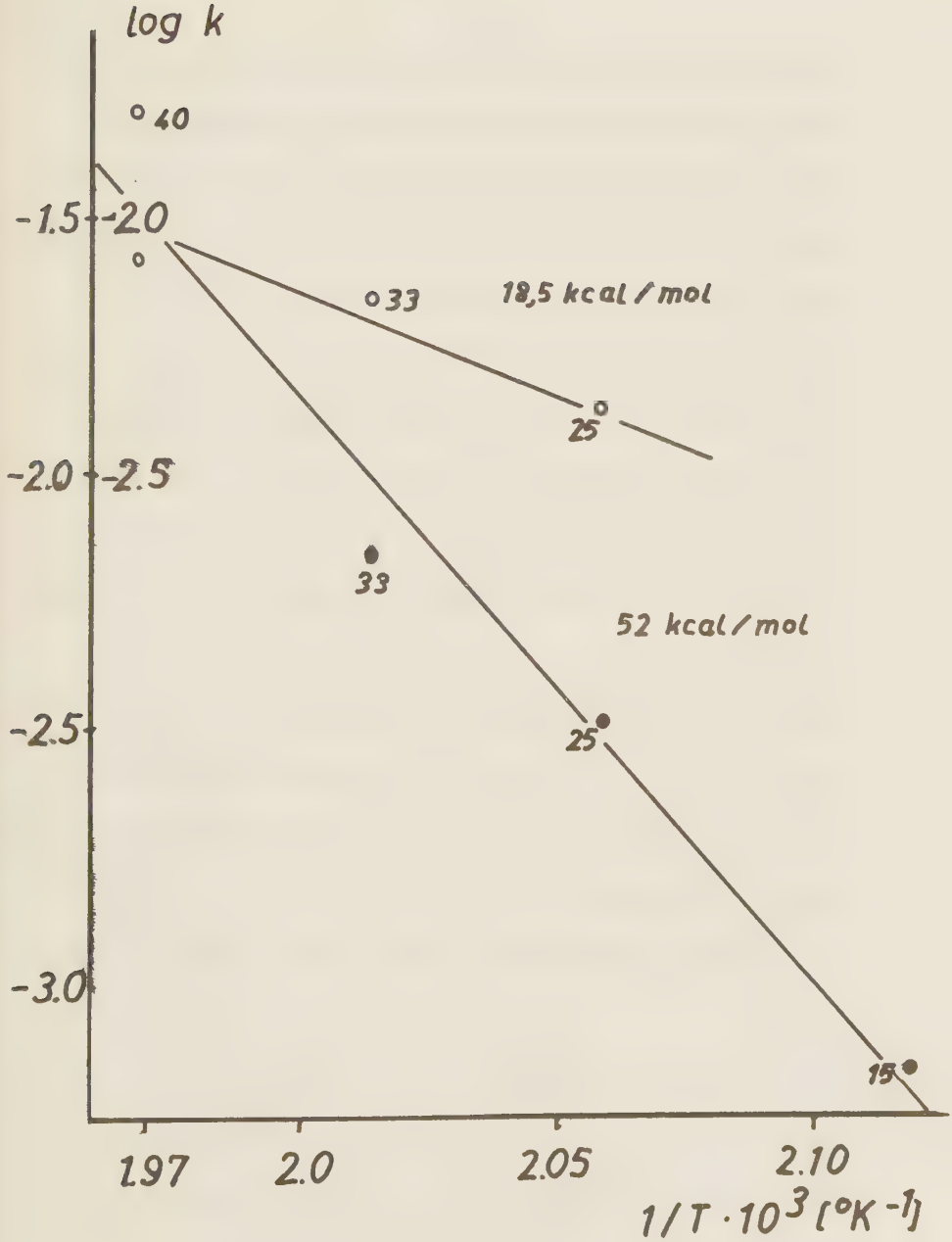


Abb.24 Phenolrot II
Arrheniusgeraden. Volle Punkte: Propenbildung (Gl.15), leere Punk
Acetonbildung (Gl.16). Zugehörige Umsatzkurven: Abb.11

Bei Phenolrot liegen die Verhältnisse anders. Eine Temperung bewirkt eine gleichzeitige Erniedrigung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors. Jedoch nimmt in diesem Falle die Ausbeute bei gleichbleibender Oberfläche zu (Tab.4).

Um allgemein einen Zusammenhang zwischen Häufigkeitsfaktor, Aktivierungsenergie und Ausbeuten herauszustellen, müssen drei mögliche Fälle unterschieden werden.

1.) Eine Erhöhung der Ausbeuten geht ohne Veränderung der Aktivierungsenergie vor sich. Das bedeutet eine Verschiebung der Arrheniusgeraden in positiver Ordinatenrichtung, bzw. eine Erhöhung des Häufigkeitsfaktors (Abb.25a).

2.) Die Erhöhung des Häufigkeitsfaktors ist begleitet von einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie, was noch stärker als im Fall 1) eine Erhöhung der Ausbeuten nach sich zieht (Abb.25b).

3.) Die Erhöhung des Häufigkeitsfaktors geht einher mit einer Erhöhung der Aktivierungsenergie, oder - was gleichbedeutend ist - die Erniedrigung des Häufigkeitsfaktors geht einher mit einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie (Abb.25c). Dies bedeutet, daß der Einfluß der Änderung der Aktivierungsenergie den des Häufigkeitsfaktors überwiegt, sobald man sich rechts vom Schnittpunkt beider Geraden befindet[18)19)].

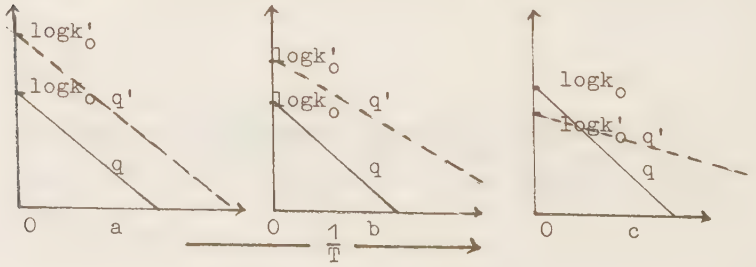


Abb.25 (a,b,c) Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor

Die letzte der drei Möglichkeiten des Zusammenhanges zwischen Aktivierungsenergie, Häufigkeitsfaktor und Ausbeuten tritt in der Praxis am häufigsten auf und ist in allen hier vorliegenden Messungen bis auf eine weiter unten behandelte Ausnahme zu beobachten. Das heißt, daß bei Phenolrot die festgestellte Erniedrigung der Aktivierungsenergie eine Erhöhung der Ausbeuten bewirkt, obwohl der Häufigkeitsfaktor abnimmt. Bei Cyanosin B nimmt mit der Erhöhung der Aktivierungsenergie die Ausbeute ab, obwohl der Häufigkeitsfaktor zunimmt. Vergrößert man die Katalysatoreinwaage (Vergleich von Phenolrot II mit Phenolrot X.1, Tab.4), so zeigt sich eine entsprechende Vergrößerung des Häufigkeitsfaktors und der Ausbeuten bei konstanter Aktivierungsenergie (vgl. Abb.25a). Phenolrot II ist ungefähr die doppelte Menge wie Phenolrot X.1. Beide Farbstoffe sind ungetempert. Während der Häufigkeitsfaktor bei Messung mit Phenolrot II größer ist als bei Messung mit Phenolrot X.1, wie sich beim Vergleich der Abb.24 unten mit Abb.22 unten für die Propenbildung und Abb.24 oben mit Abb.23 unten für die Acetonbildung aus der Parallelverschiebung ergibt, sind die Aktivierungsenergien annähernd gleich groß. Die Ausbeuten sind an Phenolrot II entsprechend dem größeren Häufigkeitsfaktor größer. Wegen des quantitativen Zusammenhanges vgl. Kap. 7.1.

Die Temperung beeinflußt Dehydrierung und Dehydratisierung in gleicher Richtung und in gleichem Maße, sowohl bezüglich der Aktivierungsenergie als auch der Ausbeuten, wie aus dem Vergleich der Aktivierungsenergie und der Ausbeuten an Phenolrot X vor und nach der Temperung ersichtlich ist (Tab.4). Die Dehydrierung läuft mit kleinerer Aktivierungsenergie ab

als die Dehydratisierung.

6.7. ESR - und Oberflächenuntersuchungen.

6.7.1. Elektronen - Spin - Resonanz - Untersuchungen.

Die ESR - Untersuchungen werden an einem Gerät AEG, 20XT, 9.3 G - Hertz, durchgeführt[x]. Es wird darauf geachtet, daß sämtliche Farbstoffreste des Phenolrot und des Cyanosin B nach der Katalyse aus dem Reaktorröhrchen mit zur Untersuchung gelangen. Als Vergleich dienen ungetemperte Proben der beiden Farbstoffe. Es zeigt sich, daß die Temperung eine Zunahme des ESR - Signals bewirkt, und zwar beim Phenolrot um das 80 - fache, beim Cyanosin B um das 14 - fache bezogen auf gleiches Meßvolumen und gleiche Dichte der Pulverschüttungen (Tab.6). Bezogen auf die Oberfläche - dieser Wert ist maßgebend für die Aktivität, wenn die Spins die aktiven Zentren bilden - läßt sich für Phenolrot eine Zunahme um das 20 -fache, für Cyanosin B um das 6 - fache des Wertes der ungetemperten Proben abschätzen. Der Rechnung liegt, unter der vereinfachenden Annahme, daß die Farbstoffkristalle Würfel sind, folgende Überlegung zu Grunde: im Volumen V sind ursprünglich z^3 Spins vorhanden. Bei gleichmäßiger räumlicher Verteilung kommen auf die Kantenlänge z Spins und auf die Gesamtoberfläche eines Würfels 6 z^2 Spins. Vergrößert sich die Zahl der Spins pro Würfelvolumen um das x^3 - fache auf $x^3 z^3$, so ist der Wert für die Kantenlänge auf x z und entsprechend für

[x]Für die Durchführung der ESR - Messungen danke ich Fräulein H. Blanke, Hamburg.

die Oberfläche auf 6 x^2 z^2 angewachsen, das heißt, daß er um das x^2 - fache zugenommen hat. Im vorliegenden Falle ist für Phenolrot x^3 = 80, für Cyanosin B x^3 = 14.

Farbstoff	ESR - Intens.(cm)	g - Faktor	Vorbehandlung
Phenolrot I	0.95	2.003	keine
Phenolrot VI	74.8	2.000	14 Std. bei 230°C getempert anschließend Kinetikmessung
Phenolrot VII	72	2.003	nur getempert wie VI
Cyanosin B III	1.0	2.005	keine
Cyanosin B VIII	13.75	2.005	16 Std. bei 235°C getempert anschließend Kinetikmessung
Cyanosin B IX	16.05	2.015	nur getempert wie VIII

Tab.6 Zusammenhang zwischen ESR - Intensität und Vorbehandlung der Farbstoffe. Berechnung des g - Faktors durch Vergleich mit DPPH aus g = 2.0037 H_{DPPH}/H_{Probe}. Temperung im Heliumstrom.

Die Reaktion selbst hat keinen Einfluß auf die Bildung des ESR - Signals, wie sich aus dem Vergleich des ESR - Signals der Proben VI mit VII und VIII mit IX aus der Tabelle6 ergibt. Geringfügige Abweichungen in der Signalstärke zwischen nur getemperten Proben und getemperten mit anschließender Kinetikmessung rühren davon her, daß die Temperung nicht genau reproduziert worden ist. Umgekehrt kann ein Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und ESR - Signal nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Denn wie Tab.4 zeigt, bewirkt die Temperung eine Änderung der Aktivierungsenergie, wie aus dem Vergleich der Probe X.1 mit X.2 und der Probe V mit VIII deutlich wird.

6.7.2. Messung der Oberfläche.

Die Bestimmung der Oberfläche erfolgt nach der N_2 - Desorptionsmethode. Dazu wird das auf seine Oberfläche zu untersuchende Pulver (Phenolrot oder Cyanosin B) in einem strömenden Gemisch von He und N_2 auf -196°C abgekühlt. Die bei dieser Temperatur adsorbierte und dann bei 24°C wieder desorbierte Stickstoffmenge wird mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen und das entstehende Signal integriert. Die Eichung erfolgt mit TiO_2 - Pulver mit bekannter BET - Oberfläche von 10.3m^2/g. Der Fehler wird mit maximal 20% angegeben[x].

In Tab.7 sind die Werte für die Oberflächen für die verschiedenen Proben zusammengestellt. Während sich bei Phenolrot die Oberfläche nicht wesentlich ändert, nimmt die Oberfläche des Cyanosin B nach der Temperung um ungefähr das 0.4-fache ab. Die Abweichungen der Oberflächengröße zwischen den Proben VI und VII sowie VIII und IX rühren von der nicht vollständigen Reproduktion der Temperung her und liegen zudem noch innerhalb der angegebenen 20% Fehlergrenze bei der Oberflächenbestimmung.

[x]Für die Oberflächenmessung danke ich Herrn Dr. K. Hiltner und Herrn P. Kelling, beide Hamburg.

Farbstoff	Oberfläche (m^2/g)	Vorbehandlung
Phenolrot I	1.80	keine
Phenolrot VI	1.76	14 Std. bei 230°C getempert anschließend Kinetikmessung
Phenolrot VII	1.91	nur getempert wie VI
Cyanosin B III	1.99	keine
Cyanosin B VIII	1.14	16 Std. bei 235°C getempert anschließend Kinetikmessung
Cyanosin B IX	1.32	nur getempert wie VIII

Tab.7 Oberflächengröße in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Farbstoffe. Temperung im Heliumstrom. N_2 - Desorptionsmethode.

7. Diskussion.

Bei der Untersuchung organischer Farbstoffe auf katalytische Aktivität in einem heterogenen System zeigt sich an Phenolrot und an Cyanosin B ein positives Ergebnis. Phenolrot und Cyanosin B wirken als Festkörper auf Propanol(2)dampf dehydratisierend, Phenolrot gleichzeitig noch dehydrierend. Dehydrierung von Propanol(2) und Cyclohexanol an pyrolysiertem Polyacrylnitril beobachten Manassen und Mitarbeiter bei 250°C[20], bei 350°C beobachten Gallard und Mitarbeiter[21] neben der Dehydrierung auch Dehydratisierung von Propanol(2) an pyrolysiertem Polyacrylnitril. An Polyvinyliden finden Keier und Mitarbeiter[22] Dehydrierung von Propanol(2) und Cyclohexanol. Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen an Molekülkristallen aus kleinen Molekülen handelt es sich bei den oben zitierten Autoren um Untersuchungen an Polymeren. Die für die Katalyse verantwortlichen Eigenschaften des organischen Festkörpers werden daher von gänzlich verschiedener Art sein.

Wenn auch die Frage nach dem molekularen Ablauf der Reaktion etwas verfrüht ist, so kristallisieren sich doch einige diskutierbare Gesichtspunkte bezüglich der Eigenschaften der organischen Katalysatoren heraus wie Oberfläche, Zahl der paramagnetischen Zentren, chemische Konstitution und Leitfähigkeitscharakter.

7.1. Aktivität und Oberfläche.

Ein eindeutiger und trivialer Zusammenhang zwischen Katalysatoroberfläche und katalytisch aktivem Verhalten wird bei Phenolrot als Katalysator festgestellt. Es ist zu erwarten, daß eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche eine Erhöhung des Häufigkeitsfaktors und der Ausbeuten bewirkt. Der Wert der Aktivierungsenergie sollte sich unter sonst gleichen Bedingungen nicht ändern. Die Messungen an Phenolrot II und Phenolrot X.1 erfüllen diese Erwartungen recht gut (Tab.4). Beide Katalysatoren sind ungetempert. Phenolrot II ist etwa die doppelte Menge wie Phenolrot X.1. Die Aktivierungsenergien sind ungefähr gleich groß. Die Häufigkeitsfaktoren sollten sich um ungefähr den Faktor 2 unterscheiden. Innerhalb der Meßgenauigkeit und im Hinblick darauf, daß die Häufigkeitsfaktoren in Zehnerpotenzen angegeben werden, ist dies der Fall. Die Oberfläche des Phenolrots ändert sich nicht beim Tempern.

Bei Cyanosin B sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Cyanosin B VIII hat infolge der Temperung etwa die halbe Oberfläche wie das ungetemperte Cyanosin B V (vgl. 6.7.2. und Tab.7). Trotzdem ist an Cyanosin B VIII der Häufigkeitsfaktor wesentlich größer als an Cyanosin B V. Dieser scheinbare Widerspruch ist auf die im nächsten Kapitel behandelte Zunahme der Spinkonzentration infolge der Temperung zurückzuführen. Eine geringere Ausbeute an Propen bei Cyanosin B VIII gegenüber Cyanosin B V ist zwar einerseits auf die kleinere Oberfläche, aber andererseits auch auf die Zunahme der Aktivierungsenergie zurückzuführen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein normaler Zusammenhang zwischen Aktivität und Oberfläche bei beiden Katalysatoren besteht, der aber bei Cyanosin B wegen der mit der Oberflächenänderung einhergehenden Änderung der Spinkonzentration nicht so klar erkennbar ist.

7.2. Zusammenhang zwischen Spinkonzentration und Aktivität. ESR - Untersuchungen zeigen, daß sich die zunächst nur in sehr geringer Konzentration vorhandenen paramagnetischen Zentren bei Vorbehandlung der Farbstoffe durch Temperung vermehren. Die Reaktion selbst hat keinen Einfluß auf die Spinbildung, wie ein Vergleich von Phenolrot VI mit Phenolrot VII und Cyanosin B VIII mit Cyanosin B IX aus Tab.6 ergibt. Proben, die nur getempert sind, zeigen die gleiche Zunahme der Spinkonzentration wie Proben, die am gesamten Reaktionsablauf einschließlich Temperung beteiligt sind. Umgekehrt kann ein Einfluß paramagnetischer Zentren auf das katalytische Verhalten nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Das entstandene Signal ist wahrscheinlich der langlebigen Anregung bzw. der Dissoziation der Bindung zum zentralen C-Atom zuzuschreiben. Ob ungepaarte Elektronen Einfluß auf die katalytische Aktivität haben, ist des öfteren untersucht worden. Die katalytische Aktivität paramagnetischer Molekeln auf Grund ihres magnetischen Momentes ist experimentell gesichert. Nach Beobachtungen von Farkas und Sachsse[23] katalysieren paramagnetische Molekeln und Ionen die Umwandlung von p-H_2 in o-H_2. Offenbar wird in der Umgebung einer paramagnetischen Partikel durch deren inhomogenes Magnetfeld eine Umorientierung des Kernspins erleichtert[24]. Über heterogene o-p-H_2-Umwandlung

durch festen Sauerstoff berichtet Cremer[25].

Die heterogen katalysierte o-p-H_2-Umwandlung durch paramagnetische Festkörper wird dadurch gestört, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Adsorptionsfähigkeit der paramagnetischen Substanz gegenüber Wasserstoff abhängig ist. So katalysiert das α,α - Diphenyl- ß- pikryl- hydrazyl trotz seiner großen Konzentration paramagnetischer Zentren (1 ungepaartes Elektron pro Molekül) in kristallisiertem Zustand die o-p-H_2-Umwandlung kaum, weil es nicht zur Adsorption größerer Mengen Wasserstoffs befähigt ist. Bei Zugabe von diamagnetischem ZnO, das für sich allein keine o-p-H_2-Umwandlung, aber eine beträchtliche Adsorption molekularen Wasserstoffs bewirkt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der o-p-H_2-Umwandlung auf das Vielfache an[26)27].

Daß paramagnetische Verbindungen auch andere Reaktionen als die o-p-H_2-Umwandlung zu katalysieren vermögen, wird des öfteren beobachtet. Selwood gibt dazu eine Übersicht[28]. Gallard - Nechtschein und Mitarbeiter untersuchen den N_2O-Zerfall an verschiedenen Polyindol-Imidazolen[29], Manassen und Khalif die Dehydrierung von Olefinen an Polyacrylnitril[20] und bringen die Ergebnisse in Zusammenhang mit der Spinkonzentration.

Ein eindeutig positiver magnetokatalytischer Effekt wird von Pitzer und Gelles[30)31)32] bei der Decarboxylierung der Phenylmalonsäure und der Oxal-Essigsäure an stark paramagnetischen Ionen der Seltenen Erden (z.B. an Dysprosium(III) - Ionen) beobachtet.

Vergleicht man nun Phenolrot mit Cyanosin B unter dem Gesichtspunkt der Spinkonzentration in Bezug auf die Aktivität, so

ergeben sich zwei unterschiedliche Diskussionsgrundlagen. Während bei Phenolrot die Aktivität mit der Spinkonzentration steigt und die Aktivierungsenergie abnimmt, ist bei Cyanosin B genau das Gegenteil der Fall. Im einzelnen treten folgende quantitative Änderungen ein: Bei Phenolrot nimmt bei Temperung die Spinzahl an der Oberfläche um das 20 - fache zu. Gleichzeitig nimmt die Ausbeute bei 230°C um das 2 - bis 3 - fache ab (Tab.4). Der Häufigkeitsfaktor nimmt bei der Propenbildung um den Faktor 10^{13}, bei der Acetonbildung um 10^{6}ab. Wenn auch keine direkte Proportionalität zwischen Spinzunahme und Aktivität erkennbar ist, so könnte doch vermutet werden, daß die Zunahme der paramagnetischen Zentren den Ablauf der Reaktion erleichtert. Daß aber die Spins allein nicht verantwortlich sein können für die katalytische Aktivität, sondern noch andere Faktoren mitwirken müssen, erklärt sich aus der Tatsache, daß auch in ähnlich gebauten inaktiven Farbstoffen beim Tempern Spins erzeugt werden, diese Farbstoffe aber auch nach dem Tempern trotzdem nicht aktiv sind. Phloxin, Bengalrosa B, Anilinblau und Phenolphthalein werden wie die Katalysatoren 12 Stunden bei 220°C im He-Strom getempert. Mit Ausnahme von Phenolphthalein verhalten sie sich ebenso wie Phenolrot und Cyanosin B. Die vor dem Tempern ähnlich geringe Spinkonzentration wie in den Katalysatoren wird durch das Tempern um das 20 - bis 100 - fache erhöht. Phloxin besitzt wie Cyanosin B Bromsubstituenten und ist katalytisch aktiv. Bengalrosa B besitzt Jodsubstituenten, es ist vor und nach dem Tempern inaktiv. Da im Spektrum des katalytisch inaktiven Phenolphthaleins vor und nach dem Tempern kein das Rauschen übersteigendes Signal zu erkennen ist, fällt es für die Argu-

mentation aus. Der Phenolrot strukturmäßig am nächsten verwandte Farbstoff, der bis zur höchsten Reaktionstemperatur von 260°C stabil ist, ist das Anilinblau. Die Zunahme der Spinkonzentration durch die Temperung ist der in Phenolrot vergleichbar, eine katalytische Aktivität ist jedoch auch nach der Temperung nicht festzustellen.

Bei Cyanosin B nimmt beim Tempern die Spinkonzentration um das 6 - fache zu. Die Aktivierungsenergie nimmt gleichzeitig um das 1.5 - fache, der Häufigkeitsfaktor um den Faktor 10^8 zu (Tab.4). Die Ausbeute nimmt bei 230°C um ungefähr das 6 - fache ab. Auch hier können nur rein qualitative Aussagen über einen möglichen Einfluß der Spinzunahme auf das katalytische Verhalten gemacht werden. In diesem Falle hemmt die Zunahme der paramagnetischen Zentren den Ablauf der Reaktion. Da im Gegensatz zum Phenolrot bei der Temperung von Cyanosin B außer der Zunahme der Spins eine Abnahme der Oberfläche gemessen wird, kann dieser Sachverhalt so dargestellt werden, daß am Cyanosin B nach der Temperung an einer kleineren Oberfläche mehr aktive Zentren vorhanden sind als vorher an der größeren Oberfläche. An ihnen benötigt die Reaktion aber eine höhere Aktivierungsenergie.

7.3. Leitfähigkeit und Aktivität.

Ein Zusammenhang zwischen Leitungstyp und katalytischer Aktivität ist bei organischen Halbleitern viel eher zu erwarten als bei anorganischen. Der Leitungsmechanismus im Molekülgitter des organischen Halbleiters mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den Einzelmolekülen bedingt eine Wanderung der Ladungsträger von Molekül zu Molekül, die trotz der im Vergleich zu anorganischen Gittern schwachen elektronischen Kopplung der

Moleküle stattfinden muß. Die Wechselwirkung zwischen zwei Farbstoffmolekülen des Gitters ist der Wechselwirkung zwischen adsorbierter oder gerade reagierender Substratmolekel des Farbstoffes viel ähnlicher, als dies bei anorganischen Halbleitern mit ihrem Gitter aus starken Kovalenzen der Fall ist. Eine die Reaktion des Substrats beeinflussende Ladungsverschiebung an der Oberfläche wird daher der die Leitfähigkeit verursachenden Ladungsverschiebung im Gitter sehr ähnlich sein.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß Phenolrot wie sämtliche Vertreter der Gruppe II (Phthaleine und Triphenylmethane) ein n-Leiter ist. Cyanosin B, ein Vertreter der Gruppe I (Fluorane), ist sehr wahrscheinlich ein p-Leiter wie alle übrigen Vertreter dieser Gruppe. Während an Cyanosin B lediglich Dehydratisierung des Propanols(2) zu Propen stattfindet, läuft an Phenolrot zusätzlich Dehydrierung-aber in geringerem Maße als die Dehydratisierung-zu Aceton ab. Nach Wolkenstein[33] ist an anorganisch Halbleitern zu beobachten, daß n-Leiter die Dehydrierung, p-Leiter die Dehydratisierung von Alkoholen begünstigen. Aber auch beide Reaktionen am gleichen Leitungstyp sind möglich. So beobachten Steinbach und Müller[34)35)36)37] an ZnO, einem n-Leiter, Dehydrierung und Dehydratisierung von Propanol(2), wobei die Dehydrierung überwiegt.

Die experimentellen Befunde an Cyanosin B und Phenolrot stimmen also insofern mit der von Wolkenstein gegebenen Zusammenfassung überein, als an Cyanosin B, einem p-Leiter, Dehydratisierung, an Phenolrot, einem n-Leiter, zusätzlich Dehydrierung stattfindet. Wie bei der Betrachtung des Zusammenhanges zwischen katalytischer Aktivität und Spinkonzentration muß auch hier gesagt werden, daß die katalytische Aktivität

mit den Halbleitereigenschaften allein nicht erklärt werden kann, da auch die nichtaktiven Farbstoffe beider Gruppen Halbleiter sind.

Ein Zusammenspiel beider Momente, der Spinbildung und des Leitfähigkeitsverhaltens, ist aber bei beiden Farbstofren diskutierbar. Das ESR - Signal nimmt beim Tempern zu. Das heißt, es entstehen ungepaarte Elektronen. Sie sind möglicherweise nicht beweglich im p-Leiter, können aber als Fallen für die beweglichen Löcher wirken und vermindern damit die p-Leitfähigkeit des Cyanosin B. Nimmt man also an, daß die Spins indirekt über die Leitfähigkeit wirken, so erklärt sich damit auch die Abnahme der Aktivität von Cyanosin B beim Tempern.

In entsprechender Weise könnte die Spinbildung die Ladungsträgerkonzentration im n-Leiter, also im Phenolrot, erhöhen und somit die Verminderung der Aktivierungsenergie am getemperten Phenolrot erklären.

7.4. Chemische Konstitution und Aktivität.

Das Vorhandensein ungepaarter Elektronen sowie die Leitfähigkeit allein können nicht für die katalytische Aktivität verantwortlich gemacht werden, da beide Eigenschaften auch bei nichtaktiven Farbstoffen auftreten. Im Folgenden werden Anhaltspunkte für chemische Ursachen diskutiert.

Aus der Gruppe der Fluorane zeigen Cyanosin B, Eosin, Eosin S und Phloxin katalytische Aktivität. Die drei letzteren Farbstoffe werden wegen Zersetzung oder zumindest Sublimation im untersuchten Temperaturbereich (vgl.6.1.) nicht weiter untersucht. Es darf aber angenommen werden, daß für die katalytische Aktivität in diesen Fällen nicht das kohle- oder teerartige Zer-

setzungsprodukt verantwortlich ist, da andere Farbstoffe sich ebenfalls zersetzen zu wahrscheinlich ähnlichen Teeren (Malachitgrün, Methylviolett, Pyronin G und Erythrosin), ohne katalytische Aktivität in diesem Temperaturbereich zu zeigen. Alle den Propanol(2)dampfzerfall bewirkenden Fluorane haben das gemeinsame Merkmal der Bromsubstituenten. Alle anderen Fluorane zeigen bis zu den in Abschnitt 6.1. angegebenen Temperaturen, die teilweise relativ hoch sind, keine katalytische Aktivität. Es handelt sich um folgende Farbstoffe: Erythrosin (273°), Bengalrosa B (275°C), Echtsäureviolett A2R (220°C), Pyronin G (220°C), Rhodamin B (140°C) und Uranin (307°C).

Bei Cyanosin B könnte daher der Bromsubstituent als vielleicht indirekt wirkendes Moment für die Katalyse verantwortlich sein. Es ist möglich, daß das Brom eine entsprechende Beweglichkeit der Elektronen des π-Systems bewirkt und damit die Anlagerung von Propanol(2) an der Oberfläche des Katalysators erleichtert.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß das Brom die Elektronenniveaus derart verändert, daß die Chemiesorptionsfähigkeit für Propanol(2) erhöht oder überhaupt erst ermöglicht wird und damit auch die katalytische Aktivität. Aus der Gruppe II (Phthaleine und Triphenylmethane), die sich von der Gruppe I (Fluorane) durch das Fehlen der Sauerstoffbrücke unterscheidet, zeigt lediglich Phenolrot gute katalytische Aktivität. Das Phenolphthalein mit ganz ähnlicher Konstitution zeigt bis 246°C keine katalytische Aktivität. Wegen der bei dieser Temperatur beginnenden Verflüssigung muß von weiterer Untersuchung abgesehen werden. Bromphenolblau, durch seine Bromsubstituenten sehr ähnlich den katalytisch wirksamen Stoffen der Gruppe I, sublimiert bereits bei 134°C so stark, daß bei höheren Temperaturen

nicht gemessen werden kann. Da das Phenolrot in der Gruppe II als katalytisch wirksamer Farbstoff einsam steht, sind keinerlei Zusammenhänge mit dem chemischen Aufbau in diesem Falle erkennbar.

7.5. Zusammenhang mit homogener Katalyse.

Eine direkte Verbindung zur homogenen Katalyse wird bei Cyanosin B festgestellt[38)39)]. Cyanosin B katalysiert in propanolischen Lösungen die Oxydation des Propanols(2) zu Aceton. Die Aktivität ist von der Molekülaggregation in der Lösung abhängig. Nach weiteren Untersuchungen wird für diesen Farbstoff ein direkter Vergleich der Aktivität des Einzelmoleküls in der homogenen Lösungsreaktion mit der durch die Wechselwirkung mit dem Gitter beeinflußten Aktivität eines Farbstoff - Oberflächenmoleküls in der heterogenen Reaktion möglich sein. Auch in den homogenen Experimenten sind die Brom - substituierten Fluorane weitaus aktiver als die Jod - und unsubstituierten Fluorane.

7.6. Schlußfolgerung.

Obwohl die diskutierten Gesichtspunkte zur Erklärung der katalytischen Aktivität der beiden untersuchten Farbstoffe nicht vollständig ausreichen, ist die angeschnittene Problematik, zu deren weiterer Untersuchung das Fundament gelegt wurde, zu einer ersten sehr groben aber weiterführenden Lösung gebracht worden. Wenn so ähnliche Farbstoffe wie Phenolrot und Phenolphthalein oder Cyanosin B und Bengalrosa B so krasse Aktivitätsunterschiede aufweisen, dann zeigt das, wie sorgfältig die katalytische Aktivität durch kleine präparative Unterschiede des Moleküls gesteuert werden kann.

9. Zusammenfassung.

Es werden kristallisierte organische Farbstoffe mit Triphenyl- und Diphenylmethangerüst auf katalytische Aktivität in heterogenen Gasreaktionen untersucht. Als Testreaktion dient der Zerfall von Propanol(2)dampf. An fünf Farbstoffen - Eosin, Eosin S, Phloxin, Cyanosin B und Phenolrot - zeigt sich eindeutig katalytisches Verhalten. Zwei davon - Cyanosin B und Phenolrot können wegen ihrer Stabilität in einem Temperaturbereich von 180°C bis 260°C näher untersucht werden. Die drei ersteren Farbstoffe beginnen innerhalb dieses Temperaturbereiches zu sublimieren und sich zu zersetzen, weshalb von weiterer Untersuchung abgesehen wird.

Cyanosin B, ein p - Leiter, wirkt ausschließlich dehydratisierend auf Propanol(2). Phenolrot, ein n - Leiter, zusätzlich noch dehydrierend, wobei die Dehydratisierung die Dehydrierung überwiegt.

Temperung von Cyanosin B vermindert die katalytische Aktivität bei gleichzeitiger Zunahme der Aktivierungsenergie. Temperung von Phenolrot erhöht dessen katalytische Aktivität bei gleichzeitiger Abnahme der Aktivierungsenergie. Bei beiden Farbstoffen bewirkt Temperung Zunahme der Spinkonzentration

Als katalytisch wirksame Ursachen werden das Vorhandensein paramagnetischer Zentren, die Halbleitereigenschaften und die chemische Struktur diskutiert. Während weder die paramagnetischen Zentren noch die Halbleitereigenschaft allein die katalytische Aktivität bewirken, kann das Zusammenwirken beider Faktoren das aktive Verhalten maßgeblich beeinflussen. Sowohl an Cyanosin B als auch an Phenolrot kann

unter der Annahme, daß die durch Tempern im Heliumstrom erzeugten Spins die Leitfähigkeit beeinflussen, zumindest die Änderung der Aktivität durch Temperung erklärt werden. Die primär vorhandene katalytische Aktivität ist durch die chemische Struktur gegeben.

Eine Verbindung zur homogenen Katalyse wird durch Cyanosin B hergestellt.

Die Wahl der Triphenyl - und Diphenylmethanfarbstoffe als Untersuchungsmaterial erweist sich als sehr günstig, da geringe chemische Unterschiede, wie sie in dieser Farbstoffklasse von Farbstoff zu Farbstoff vorhanden sind, große Aktivitätsunterschiede bewirken.

Literatur.

1) A.A.Berlin et al.: Akad. Nauk SSSR, Otd. Khfm. Nauk 9 (1959) 1689

2) A.V.Topchiev et al.: Dokl. Akad. Nauk SSSR (1959) 128,312

3) S.Z.Roginskii u. M.M.Sakharov: Russ. Journ. Phys. Chem. 42 (1968) 696

4) W.Hanke: Z. Chemie 9 (1969) 1

5) J.Manassen: Fortschr. chem. Forschung 25 (1972) 1

6) J.Manassen u. Sh.Khalif: J. Cat.7 (1967) 110

7) J.Manassen u. Sh.Khalif: J. Cat. 13 (1969) 290

8) M.Tsuda et al.: J. Cat. 11 (1968) 81

9) T.Kondow et al.: J. Chem. Phys. 43 (1965) 3766

10) H.Inokuchi et al.: J. Cat. 8 (1967) 91

11) N.Wakayama u. H.Inokuchi: J. Cat. 11 (1968) 143

12) H.Jahnke u. M.Schönborn: 3rd Intern. Symp. of Fuel Cells, Brüssel 16/20 - VI - 1969, Presses Academiques Europiennes, Brüssel 1969

13) H.Jahnke: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72 (1968) 1053

14) H.Meier: Die Photochemie der organischen Farbstoffe, 188 Springer Verlag 1963

15) G.Schultz: Farbstofftabelle, Akademische Verlagsanstalt Leipzig 1931

16) F.Gutman u. L.Lyons: Organic Semiconductors, 750 John Wiley & Sons 1967

17) H.Meier: Die Photochemie der organischen Farbstoffe, 174 Springer Verlag 1963

18) G.-M.Schwab: Adv. Cat. II (1950) 251

19) G.-M.Schwab et al.: Hdb. Katalyse V (1957) 202

20) J.Manassen u. Sh.Khalif: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1943

21) J.Gallard et al.: Bull. Soc. chim. France (1963) 2204

22) N.P.Keier u. J.V.Astafjev: Kinetika i Katalis 3 (1962) 364

23) L.Farkas u. H.Sachsse: Z. phys. Chem. B 23 (1933) 1

24) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, 495 Verlag Chemie 1959

25) E.Cremer: Handbuch der Katalyse (Schwab ed) VI (1943) 1

26) J.Turkevich u. P.W.Selwood: J.Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1077

27) L. G. Harrison u. C. A. McDowell: Proc. Roy. Soc. (London) A 220, 77 (1953)

28) P.W.Selwood: Chem. Rev. 38 (1946) 41

29) J.Gallard-Nechtschein et al.: J. Cat. 13 (1969) 261

30) K.S.Pitzer u. E.Gelles: J. Am. chem. Soc. 75 (1953) 5132
77 (1955) 1974

31) E.Gelles: Nature 176 (1956) 925

32) E.Gelles: Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 353

33) Th.Wolkenstein: Adv. Cat. XII (1960) 189

34) F.Steinbach u. H.D.Müller: Nature 225 (1970) 728

35) F.Steinbach u. H.D.Müller: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74 (1970) 935

36) F.Steinbach: Fortschr. Chem. Forschung (Springer) im Druck

37) H.D.Müller: Dipl. Arbeit Universität München, 1969

38) F.Steinbach u. D.Binding: Nature 227 (1970) 832

39) F.Steinbach u. D.Binding: Z. phys. Chem. N.F., im Druck

Lebenslauf

Am 2. Dezember 1933 wurde ich als Sohn des Gutsverwalters Rudolf Barth und seiner Ehefrau Martha, geb. Meissner, in Nieder - Adersbach im Sudetenland geboren. Von 1939 bis 1944 besuchte ich die Volksschule in Gäbersdorf in Nieder - Schlesien.

Im Jahre 1946 trat ich in die Oberrealschule in Bad Tölz in Oberbayern ein, die ich 1954 mit dem Abitur abschloß.

Im Wintersemester 1954/55 immatrikulierte ich mich an der Universität München für Mathematik und Physik. 1963 legte ich das Vordiplom für Physiker ab. Zwischenzeitlich arbeitete ich als Werkstudent in verschiedenen Industriebetrieben; ein Jahr war ich als Privatlehrer im Landschulheim Reichersbeuern tätig. 1966 begann ich am Physikalisch - Chemischen Institut der Universität in München die Diplomarbeit und legte im Februar 1969 die Diplomhauptprüfung ab.

Im Mai 1969 begann ich mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation.